ELEKTROCHEMIE WÄSSERIGER LÖSUNGEN

VON

DR. FRITZ FOERSTER

O. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU DRESDEN

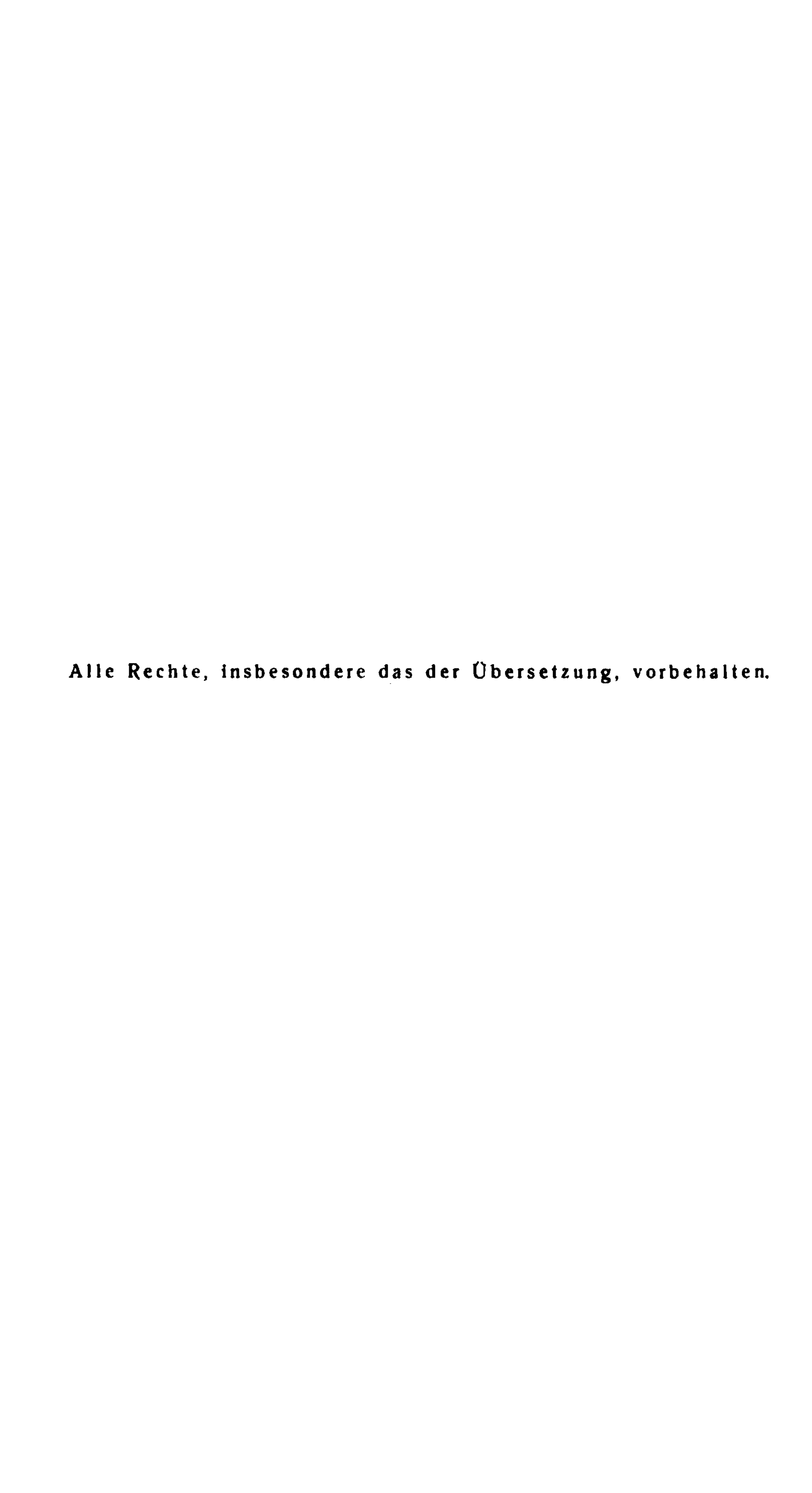
DRITTE
VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE

MIT 185 ABBILDUNGEN IM TEXT



1922

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH



MEINEM ERSTEN LEHRER IN DER CHEMIE,

HERRN

PROFESSOR PAUL BURMEISTER

IN GRÜNBERG I. SCHL.

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

DER VERFASSER

Vorwort zur ersten Auflage.

Die Elektrochemie hat einen eigenartigen Entwicklungsgang genommen. Daß die geheimnisvolle Naturkraft der Elektrizität in das ebenso geheimnisvolle Spiel der chemischen Kräfte eingreifen kann, war für Chemiker und Physiker eine schon bei ihrem ersten Bekanntwerden nur allzu fesselnde Tatsache. Ein sehr umfangreiches, für die theoretische Entwicklung zumal der Chemie zum Teil höchst bedeutungsvolles Beobachtungsmaterial wurde schon in den beiden ersten Dritteln des vergangenen Jahrhunderts von zahlreichen Forschern zusammengetragen, unter denen Namen wie Davy, Berzelius, Faraday, Bunsen besonders hervorglänzen.

Als dann die von W. Siemens angebahnte Entwicklung der Dynamomaschine, als die Elektrotechnik die elektrische Energie verhältnismäßig billig zu erzeugen lehrte, gewannen die in den voraufgehenden Jahrzehnten gesammelten elektrochemischen Erfahrungen der Wissenschaft hohes technisches Interesse. Man zögerte nicht, die praktische Verwertung geeigneter elektrochemischer Prozesse zu versuchen: Ende der siebziger Jahre begannen die ersten Versuche der elektrolytischen Kupferraffination, und die Mitte der achtziger Jahre sah die ersten Bemühungen um die Aluminiumbereitung und die technische Alkalichloridelektrolyse.

Allein die große Einfachheit, welche bei den früher im kleinen Maßstabe ausgeführten Laboratoriumsversuchen in den Beziehungen der elektrischen und der chemischen Erscheinungen zutage getreten war, verschwand in gewissem Grade, als man beim Arbeiten im großen Maßstabe auch alle Einzelheiten und Nebenvorgänge in Betracht ziehen mußte. Kein Wunder, wenn manchem technischen Forscher die genannten Beziehungen jetzt nur noch geheimnisvoller, und darum die Lösung ihrer Rätsel nur noch verlockender erschienen. Es darf als ein schöner Erfolg treuester, systematischer Beobachtung bezeichnet werden, daß es auf mehreren Gebieten der technischen Elektrochemie gelang, die der Durchführung ihrer Probleme sich entgegenstellenden Schwierigkeiten zum guten Teil zu überwinden, ohne daß jenen Forschern eingehende theoretische Vorstellungen über die Natur der Vorgänge zu Gebote standen, deren allseitige Beherrschung sie anstrebten, und ohne daß die elektrische Meßkunst schon die bequemen und zuverlässigen Instrumente zur Verfügung gestellt hätte, deren wir uns heute bedienen.

Inzwischen aber hatte auch die theoretische Forschung nicht geruht: Ueber den Zustand der gelösten Stoffe brachte van't Hoffs Lösungstheorie (1885) uns eine außerordentlich fruchtbare Vorstellung, und dies erwies sich insbesondere, als Arrhenius (1887) sie, auf Hittorfs und F. Kohlrauschs

sowie auch auf Ostwalds, Thomsens, Raoults und eigenen Experimentaluntersuchungen fußend, durch die Vorstellung vom Vorhandensein freier Ionen in den elektrisch leitenden Lösungen erweiterte und damit die elektrolytische Dissoziationstheorie grundlegend aufstellte. Die in diesen Theorien gebrauchten Vorstellungsweisen gaben auch alsbald Nernst (1888) die Mittel, die durch v. Helmholtz in großen Zügen dargetanen Beziehungen zwischen der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente bzw. der Polarisationsspannung elektrolytischer Zersetzungen und den dort und hier eintretenden chemischen Umwandlungen anschaulich und zugleich quantitativ zum Ausdruck zu bringen. Für die galvanischen Ketten waren es wesentlich Nernsts, für die elektrolytischen Zersetzungen Le Blancs Experimentaluntersuchungen, welche diesen theoretischen Erwägungen festeste Stützen lieferten.

Die durch diese Arbeiten in wenigen Jahren vollzogene gewaltige und folgenreiche Ausbildung und Vertiefung nicht nur der elektrochemischen, sondern der gesamten chemischen Vorstellungsweisen wurde von W. Ostwald, welcher an der Entwicklung der neuen Denk- und Forschungsmittel den tätigsten, anregendsten Anteil genommen hatte, in der Neuauflage seiner „Allgemeinen Chemie" auch zur Errichtung eines großen und einheitlichen Lehrgebäudes der Elektrochemie verwertet, welches auch die Errungenschaften der vorangehenden Zeit im Lichte der neu gewonnenen Vorstellungsweisen würdigte.

Dieses Werk ist nicht nur für die Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Elektrochemie grundlegend, sondern auch für die gerade zur Zeit seines Erscheinens, Anfang der neunziger Jahre, mit großen Hoffnungen vorwärtsstrebende technische Elektrochemie außerordentlich anregungsvoll gewesen. Freilich war für manchen Techniker das Einleben in die neuen Denkmittel nicht leicht genug, um von den von der Wissenschaft zunächst erkannten allgemeinen Gesetzen immer die richtige Brücke zur Anwendung im besonderen Falle zu finden. Es bedurfte einerseits längerer Schulung in der Anwendung der neuen gedanklichen und experimentellen Forschungsmittel, und andererseits auch des Ausbaues der Theorie, zumal derjenigen der Elektrolyse, über ihre allgemeinen Prinzipien hinaus, um den Wert der neuen Ideen auch an den verwickelten Problemen der Technik darzutun. Diese Entwicklung hat sich im vergangenen Jahrzehnt stetig und erfolgreich vollzogen: an der Stelle des anfänglichen Nebeneinandergehens der theoretischen Entwicklung und der praktischen Anwendungen der Elektrochemie ist eine gegenseitige Durchdringung beider im weiten Umfange schon erreicht und schreitet rüstig voran.

Die überschwenglichen Hoffnungen, mit welchen nach den ersten Erfolgen der zukünftigen Gestaltung der elektrochemischen Technik entgegengesehen wurde, haben durch die inzwischen erlangte sichere Beurteilung vieler solchen Prozesse ihre sachgemäße Beschränkung erhalten, und die Weiterentwicklung dieser Technik ist in ein ruhigeres, darum aber erfolgsicheres Stadium getreten. Nicht eine von Grund auf umgestaltende, sondern eine ausgestaltende Rolle ist es und wird es in der nächsten Zu-

kunft sein, wie man heute klar sieht, welche der Elektrochemie in der chemischen Technik zufällt. Die Kentnisse ihrer Methoden sich zu eigen zu machen, ist für jeden jungen Chemiker heute unbedingt erforderlich, nicht allein deshalb, weil es kaum ein Gebiet der angewandten Chemie gibt, in welchem der elektrische Strom sich nicht schon jetzt oder in Zukunft an dieser oder jener Stelle als nützlich erweisen dürfte, sondern auch deshalb, weil eine experimentelle Beschäftigung mit der Elektrochemie den jungen Chemiker am einfachsten, über die stöchiometrischen Verhältnisse seiner Verbindungen hinaus, einen Einblick in das Walten der chemischen Kräfte gewährt und ihm die energetische Auffassung chemischer Vorgänge geläufig macht, in deren Weiterbildung ja heute vornehmlich der Fortschritt der reinen wie der angewandten Chemie besteht.

Viel wertvolles Rüstzeug hat auch die wissenschaftliche Elektrochemie erworben, als sie selbst sich in die Einzelheiten ihrer Anwendungen experimentell vertiefte. Mancher geheimnisvolle Nebel, welcher anfangs über dieser oder jener elektrochemischen Erscheinung lag, ist dabei dem Lichte der Wissenschaft gewichen, und damit beginnt auch schon hier und da die oft allzu ängstliche Zurückhaltung zu weichen, mit welcher der Techniker namentlich im Anfange seiner Betätigung in der Elektrochemie seine Erfahrungen vor der Öffentlichkeit zu hüten trachtete.

In dieser Sachlage bin ich gern der auch einem von meinen Schülern mir oft geäußerten Wunsche entsprechenden Aufforderung des Herausgebers des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie gefolgt, das Wichtigste, was wir über die Anwendungen der Elektrochemie, insbesondere der Elektrolyse wässeriger Lösungen, zurzeit wissen, im Lichte der neueren elektrochemischen Theorie zusammenfassend darzustellen. In erweiterter Form war dazu der Inhalt der bezüglichen Vorlesungen wiederzugeben, welche ich über Elektrochemie an der Dresdner Technischen Hochschule seit Jahren halte.

Schon 1898 hat F. Haber in seinem „Grundriß der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage“ in trefflicher Weise die jetzt von mir verfolgte Aufgabe gelöst. Wenn ich sie aufs neue in Angriff genommen habe, so liegt die Rechtfertigung darin, daß in der Zwischenzeit über mehrere besonders wichtige Gebiete der angewandten Elektrolyse, wie der elektrolytischen Reduktion und Oxydation oder der Chloridelektrolyse, eingehende Aufklärung erfolgt ist.

Die folgenden Darlegungen beschränken sich, dem Plane des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie entsprechend, auf die Elektrochemie wässeriger Lösungen.

Die Anwendungen, welche diese im Laboratorium und in der Technik gefunden hat, stehen im Vordergrunde der Darstellung. Die heutige Theorie der Elektrochemie brauchte daher nur in ihren Grundzügen erörtert zu werden; die vielen wichtigen und interessanten Ergebnisse, welche lediglich der Vertiefung, der immer sorgfältigeren Begründung und Erweiterung der reinen Theorie dienten, mußten außerhalb des Rahmens

dieses Buches bleiben. Das durfte um so eher geschehen, als ja die theoretischen Grundlagen der Elektrochemie in den weitverbreiteten Lehrbüchern von W. Ostwald, M. Le Blanc, S. Arrhenius, W. Nernst in unübertrefflicher Weise dargelegt sind, und andererseits gerade in ihren Anwendungen diese Theorie ihre außerordentliche Fruchtbarkeit erkennen läßt.

Das vorliegende Buch will seinem Charakter nach in erster Linie ein Lehrbuch sein, zum Gebrauch beim Studium wie bei der technischen Anwendung der Elektrochemie. Es umfaßt daher nicht alle Einzelheiten des behandelten Gebietes. Die gegebenen Literaturnachweise aber sollen auch demjenigen, welcher in eines der behandelten Gebiete tiefer einzudringen wünscht, die Wege ebenen. Bei ihnen wurde namentlich auf Vollständigkeit der neueren Literatur und vor allem auf die Angabe solcher Arbeiten Wert gelegt, in welcher auch die ältere Literatur sorgfältige Berücksichtigung erfahren hat. Soweit es möglich war, wurden die Literaturangaben auch während der Korrekturen noch in bezug auf die neuesten Arbeiten in der Elektrochemie ergänzt. Die Patentliteratur hat im wesentlichen nur insofern Berücksichtigung gefunden, als nach Ansicht des Verfassers ihr Inhalt als gesicherter Besitz der Wissenschaft oder der Technik angesehen werden darf.

Mehreren Fachgenossen bin ich für freundliche Unterstützung bei der Abfassung des Buches zu herzlichem Danke verpflichtet. Der Herausgeber des ganzen Werkes, Herr Professor Dr. G. Bredig in Heidelberg, hat mir bei den Korrekturen zahlreiche, wertvolle Ratschläge gegeben, und den gleichen Dienst haben mir bei den Korrekturen einzelner Kapitel die Herren Professor Dr. Erich Müller, Braunschweig, und Dr. F. Oettel, Radebeul, erwiesen und mir in Gesprächen willkommene Gelegenheit geboten, meine Ansichten zu vertiefen oder zu berichtigen.

Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. G. Brion, Adjunkten am elektrotechnischen Institut der Dresdner Technischen Hochschule, welcher in bereitwilligster Weise und mit liebevollem Interesse auf meinen Wunsch einging, die Messung der Größen des elektrischen Gleichstromes und die Erzeugung desselben in der Dynamomaschine in einer dem Umfange dieses Buches entsprechenden knappen Form zu schildern. Die diese Dinge behandelnden Kapitel stammen, wie auch im Text bemerkt ist, aus seiner Feder; auch die dazu gehörigen Zeichnungen hat Herr Dr. Brion angefertigt.

Die übrigen Zeichnungen hat Herr stud. Hans Jakoby angefertigt; ihm gebührt auch an dieser Stelle bester Dank.

Solchen werde ich auch stets denjenigen Fachgenossen entgegenbringen, welche die Güte haben, auf Mängel oder Fehler dieses Buches, wie sie ja nicht ausbleiben können, mich aufmerksam zu machen.

Dresden, im Juli 1905.

Fritz Foerster.

Vorwort zur zweiten Auflage.

In dem Jahrzehnt, das seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches verflossen ist, hat die theoretische Elektrochemie ihr Lehrgebäude im einzelnen sorgfältig weiter ausgebaut, und auch die Anwendung der Elektrochemie hat mannigfache Erweiterung und Ausgestaltung erfahren. Diese Fortschritte sind in der vorliegenden zweiten Auflage meines Buches über die Elektrochemie wässeriger Lösungen eingehend gewürdigt worden. Auch manche Gebiete, die in der ersten Auflage vielleicht zu wenig berücksichtigt waren, sind jetzt eingehender behandelt worden. Dadurch hat der Umfang des Buches erheblich zugenommen, seine Grundlage aber ist unverändert geblieben: es will nach wie vor ein Lehrbuch sein, das vor allem zeigen soll, wie die Grundlehren der Elektrochemie bei ihren Anwendungen verwertet und weiter verwertbar sind. Auch insofern hat das Buch das frühere Gepräge beibehalten, als es sich nur mit der Elektrochemie der wässerigen Lösungen beschäftigt, da die Elektrochemie der Schmelzflüsse wie die Elektrothermie anderen Teilen des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie zugewiesen sind.

An Neuerungen in den theoretischen Ausführungen ist vor allem zu erwähnen, daß, im Gegensatz zur ersten Auflage, die Vorzeichen der Einzelpotentiale in dem inzwischen von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft empfohlenen und in ihrer Potentialsammlung benutzten Sinne gewählt wurden, daß sie also den Ladungssinn der Elektrode, nicht mehr den des Elektrolyten bezeichnen.

Im letzten Jahrzehnt hat sich in immer stärkerem Maße die vorher schon angebahnte Erkenntnis vertieft, daß viele Elektrodenvorgänge auch da, wo die Elektroden im Ruhestande sich als umkehrbar erwiesen, bei etwas größerer Stromdichte nicht mehr umkehrbar verlaufen und mehr oder weniger starke chemische Polarisation aufweisen. Die elektrolytischen Vorgänge sind dann außer durch ihre Ruhepotentiale stets noch durch Stromdichtepotentialkurven näher zu beschreiben. Unter diesem Gesichtspunkt sind, soweit es die vorliegenden Forschungsergebnisse gestatten, die elektrolytischen Erscheinungen jetzt theoretisch behandelt worden.

In den technischen Anwendungen der Elektrochemie sind im vergangenen Jahrzehnt die Verfahren da, wo die Elektrolyse größere wirtschaftliche Erfolge erzielt hat, insbesondere bei der elektrolytischen Gewinnung von Alkali und Chlor oder bei der Metallraffination, mannigfach ausgestaltet worden; diese Neuerungen wurden tunlichst berücksichtigt, ebenso wie die Fortschritte im Akkumulatorenbau, in der Anwendung der Elektro-

osmose usw. In anderen Fällen sind elektrolytische Verfahren, die die Technik längere Zeit benutzt hat, wieder ganz oder teilweise verlassen worden, wie die elektrolytische Entgoldung der Lösungen von der Cyanidlaugerei, die elektrolytische Entzinnung der Weißblechabfälle, die elektrolytische Gewinnung des Hydroxylamins u. a. Die Erörterung dieser Arbeitsweisen durfte darum aber nicht unterbleiben, da bei ihrer Bearbeitung vielfach wichtige, wissenschaftliche Beobachtungen gemacht wurden, welche mittelbar oder unmittelbar auf anderen Gebieten der Elektrochemie vielleicht noch erfolgreich Verwertung finden können.

Für die Literaturnachweise sind die bei der ersten Auflage verfolgten Gesichtspunkte weiter geltend geblieben; sie wurden, so weit möglich, während der Korrekturen auch auf die im Jahre 1914 erschienenen Arbeiten ausgedehnt. Bei einer größeren Anzahl von Untersuchungen, die im Dresdner Laboratorium unter meiner Leitung ausgeführt wurden, konnte nur auf die Dissertationen verwiesen werden, in denen sie niedergelegt sind, da es mir bisher nicht möglich war, sie für Zeitschriften zu bearbeiten; ihre wichtigsten Ergebnisse finden also in diesem Buche ihre Veröffentlichung.

Wieder bin ich mehreren Fachgenossen zu großem Danke für freundliche Unterstützung bei der Abfassung des Buches verpflichtet. Der Herausgeber des ganzen Werkes, Herr Professor Dr. G. Bredig in Karlsruhe, hat mir wertvolle Ratschläge zur eingehenden Berücksichtigung gewisser Einzelkapitel gegeben; Herr Dr. G. Brion, Professor der Physik und der Elektrotechnik an der Bergakademie in Freiberg, hat die von ihm früher verfaßten Abschnitte über die Messung der Größen des elektrischen Gleichstromes und über dessen Erzeugung in der Dynamomaschine einer Durchsicht unterzogen und sie mehrfach ergänzt. Bei der Besprechung der Anwendungen der Elektroosmose haben mir Herr Dr. Graf Botho Schwerin, bei der über die technische Herstellung des Bleisammlers Herr Dr. Ludwig Strasser wertvollste Ratschläge für Verbesserungen erteilt. Die Zeichnungen, welche neu hinzugekommen sind, haben Herr Dr. Paul Berge und Herr stud. chem. Benno Wandrowsky ausgeführt. Allen diesen Herren sage ich für ihre mir sehr wertvolle Unterstützung auch hier meinen besten Dank.

Dieser gilt auch allen denen, die die erste Auflage meines Buches freundlich aufgenommen und mich dadurch ermutigt haben, der Neubearbeitung und weiteren Ausgestaltung des Buches meine Kräfte zu widmen. Ich bitte meine Fachgenossen, ihr gütiges Wohlwollen auch der neuen Gestalt dieses Buches entgegenzubringen und mir solches auch dadurch zu beweisen, daß sie mir Fehler und Mängel, die ihnen begegnen, nachweisen.

Dresden, im Februar 1915.

Fritz Foerster.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die zweite Auflage dieses Buches erschien während des Weltkrieges im ersten Viertel des Jahres 1915, jener Zeit, in der man sich in Deutschland nicht ohne Sorge fragte, ob unsere chemische Technik die gewaltige Aufgabe, unser Vaterland mit der zu seiner Verteidigung erforderlichen Munition dauernd zu versorgen, auch wirklich werde lösen können. Die Aufgabe wurde gelöst, und das in einem alle Erwartungen übertreffenden Maße. Die Elektrochemie hat daran redlich teilgenommen: was technisches Können, gestützt und geleitet von wissenschaftlicher Forschung, in der voraufgehenden Zeit geschaffen hatte, wurde zu höchster Leistungsfähigkeit entwickelt, neue Betriebe auf dieser Grundlage in größtem Maße geschaffen. So wurden diese Jahre für die technische Elektrochemie eine Zeit der Ernte und des Ausbaus; die in ihr gesammelten vertieften und erweiterten Erfahrungen werden ihr wertvolles Rüstzeug liefern, um den schweren Kampf mit den nach dem Kriege von Grund aus umgestalteten wirtschaftlichen Verhältnissen weiter zum guten Ende führen zu können.

Auch die rein wissenschaftliche Forschung hat nicht geruht, sondern hat gerade in den letzten Jahren, aller Schwere der Zeit zum Trotz, zu besonders wertvollen Fortschritten geführt. Die von englischen Forschern angebahnte vertiefte Erkenntnis von der Natur der Materie, insbesondere über den Aufbau der Atome, hat zumal in Deutschland neue erfolgreiche Studien über das Wesen der Ionen und über den Vorgang der elektrolytischen Dissoziation angeregt; der in Deutschland zuerst gewonnene vertiefte Einblick in die Struktur der Kristalle hat die Forschung über das chemische und elektromotorische Verhalten der Legierungen maßgebend befruchtet, von zahlreichen dem weiteren Ausbau und der Anwendung der Denkmittel der Elektrochemie dienenden Einzeluntersuchungen ganz zu schweigen.

Jene theoretischen Fortschritte machten für mehrere Kapitel (Grundzüge der Dissoziationstheorie, elektrische Leitfähigkeit, Elektroosmose, anodisches Verhalten von Legierungen) eine größere Umarbeitung erforderlich. Im übrigen erfuhr der Stoff die durch die Fortschritte der Forschung gegebenen Berichtigungen und Ergänzungen. Wenn hierbei Lücken hervortreten sollten, so werde ich für deren Nachweis sehr dankbar sein und bitte um freundliche Nachsicht; da die vorangehende Auflage schon im vorigen Jahre vergriffen war, mußte die Neubearbeitung in kürzester Zeit vollendet werden. Die Literaturnachweise wurden tunlichst bis in das laufende Jahr ergänzt.

Den Abschnitt über die Messung der Größen des elektrischen Gleichstromes und über dessen Erzeugung in der Dynamomaschine hat Herr Professor Dr. G. Brion, Freiberg, wiederum durchgesehen; für das Kapitel über die Elektroosmose hat mir Herr Dr. Ing. P. Prausnitz wichtige Anregungen gegeben; einige neue Zeichnungen hat wieder Herr Dipl.-Ing. B. Wandrowsky gefertigt. Diesen Herren sage ich für ihre Mitarbeit meinen besten Dank.

Er gilt auch allen denen, die die vorige Auflage mit freundlicher Anerkennung aufnahmen. Möge auch die neue Bearbeitung sich weitere Freunde erwerben und sich für die Fortentwicklung der Elektrochemie als nützlich erweisen; möge sie an ihrem Teile ein wenig helfen, auch in den jüngeren Fachgenossen die treue Hingabe an die Wissenschaft zu stärken. Durch sie hat in erster Linie die deutsche Chemie ihre hohe Stellung erreicht, mit ihr wird sie auch in der Zukunft ihren Aufstieg fortsetzen.

Dresden, im Oktober 1921.

Fritz Foerster.

Inhaltsverzeichnis.

Kapitel 1.

Die elektrische Energie und der elektrische Gleichstrom im allgemeinen.

1. Allgemeines über elektrische Energie.

Die Elektrochemie ist die Lehre von den gegenseitigen Umwandlungen elektrischer und chemischer Energie ineinander.

Eine begrenzte Energiemenge bezeichnet man als eine Arbeit. Jeder Arbeitsbetrag stellt sich dar als das Produkt zweier Faktoren, eines Intensitäts- und eines Kapazitätsfaktors. Sei der erstere mit i, der zweite mit c bezeichnet, so gilt für eine Arbeitsgröße A ganz allgemein $A = i^m \cdot c^n$.

Um diese Beziehung zu erläutern, sei daran erinnert, daß die von einer mechanisch bewegten Masse geleistete Arbeit gegeben ist durch den Ausdruck $\frac{m}{2} \cdot v^2$, wo m die Masse, v deren Geschwindigkeit bedeutet. Hier ist es die stoffliche Masse, welche die Bewegungsenergie gewissermaßen aufnimmt; sie stellt den Kapazitätsfaktor für diese Energieart vor. Die Geschwindigkeit dagegen bedeutet die Intensität, mit welcher die Bewegungsenergie sich betätigt, den Intensitätsfaktor; seiner zweiten Potenz ist, wie die Mechanik lehrt, die Bewegungsarbeit proportional.

Ganz analog verhält sich auch die elektrische Energie. Bei ihr heißt der Intensitätsfaktor E die Spannung oder das Potential der Elektrizität, der Kapazitätsfaktor B die Elektrizitätsmenge. Da stets eine Energieform als solche verschwindet, d. h. in eine oder mehrere andere Energieformen von äquivalentem Betrage übergeht, wenn sie sich betätigt, so wird eine elektrische Arbeit verrichtet dadurch, daß eine gewisse Elektrizitätsmenge (B) mit bestimmter Intensität oder Spannung (E) verschwindet. Die einfachste, aber später noch als zutreffend zu beweisende Annahme ist es, daß die elektrische Arbeit A gleich dem Produkt der ersten Potenzen dieser Faktoren, also $A = E \cdot B$, ist.

Der menschliche Organismus hat keinen Sinn zur unmittelbaren Wahrnehmung elektrischer Vorgänge, deren Vorhandensein sich dem menschlichen Geiste stets nur dadurch verrät, daß sie unmittelbar sinnfällige Erscheinungen erst hervorrufen. Zur Erleichterung des Verständnisses elektrischer Vorgänge tut man daher oft gut, sie mit analogen Erscheinungen zu vergleichen, welche für uns ohne weiteres anschaulich sind.

Sehr zweckmäßig ist z. B. der Vergleich der Elektrizitätsbetätigung mit der Wirksamkeit einer gehobenen Wassermasse. Diese wird um so kräftiger sein, je größer die Wassermenge ist, und je größere Geschwindigkeit sie beim Fall auf die Erdoberfläche erlangen kann, je höher sie also über diese gehoben wurde. Der Wassermasse entspricht die Elektrizitätsmenge, ihrer Hubhöhe die elektrische Spannung.

Eine gehobene Wassermasse kann sich nun, wenn sie zur Erdoberfläche zurückkehrt, auf zwei Arten betätigen: entweder so, wie wir es z. B. an einem gestauten

Wasserfall kennen, welchem von Zeit zu Zeit durch Oeffnen einer Schleuse freie Bahn gegeben wird, und der sich nach jedem Geöffnetsein neu aufstauen muß, oder in ununterbrochenem Strome, indem z. B. in einem Flusse das Wasser von der Quelle, zu welcher es gehoben war, nach der Mündung fließt. Der ersteren Art der Wasserbewegung entspricht die Art der Elektrizitätsbewegung, welche man beobachtet, wenn die elektrischen Ladungen von den Kondensatoren einer Elektrisiermaschine von Zeit zu Zeit in Gestalt von Funken die trennenden Luftschichten durchbrechen; wir sprechen dann von der Betätigung der sogenannten Reibungselektrizität oder statischen Elektrizität. Der Bewegung eines ununterbrochen talab fließenden Wasserstromes entspricht es, wenn aus einer ununterbrochen aus andersartiger Energie Elektrizität liefernden Quelle diese ebenso ununterbrochen abfließt. Derartig wirkende Quellen für elektrische Energie sind einerseits Apparate, die man galvanische Elemente nennt, anderseits solche, welche als Dynamomaschinen bezeichnet werden. Ebenso wie für technische Nutzbarkeit fast nur der regelmäßig fließende Wasserstrom in Frage kommt, so ist wesentlich fast nur der elektrische Strom diejenige Betätigungsart elektrischer Energie, welche für deren Umwandlung in andere Energieformen praktisch benutzt wird.

2. Die allgemeinen Eigenschaften des elektrischen Gleichstromes.

Nehmen wir eine Elektrizitätsquelle der eben geschilderten Art, etwa ein galvanisches Element, als vorhanden an, ohne zunächst der Frage nach dem Zustandekommen der elektrischen Energie in ihm näher zu treten: Ein solches galvanisches Element ist z. B. das Daniellsche Element, bei welchem ein Kupferblech in Kupfersulfatlösung sich in einer porösen Tonzelle befindet, und diese in einem mit Zinksulfatlösung beschickten Glasbecher steht, während in diesen ein Zinkblech eingetaucht ist. Verbindet man das Kupferblech, den Kupferpol, mit dem Zinkpol durch einen Metalldraht, so fließt alsbald durch diesen ein elektrischer Strom. Unmittelbar können wir ihn, wie schon gesagt, nicht wahrnehmen; dagegen läßt sich feststellen, daß der Schließungsdraht z. B. seine Temperatur erhöht, oder daß er, an einer Magnetnadel vorübergeführt, diese aus ihrer natürlichen Lage ablenkt. Hierbei zeigt sich nun aber alsbald, daß es nicht gleichgültig ist, an welches Ende der in bestimmter Weise zum Magneten angeordneten Strombahn der Zinkpol oder der Kupferpol des Elementes angeschlossen wird. Je nachdem an das eine Ende des Leiters der eine oder der andere Pol angelegt wird, erfolgt die Ablenkung der Magnetnadel im einen oder im entgegengesetzten Sinne. Bei einem elektrischen Strome muß man also von einer bestimmten Richtung sprechen.

Diese prägt sich nun ebenfalls aus, wenn man in den Weg des Stromes eine Flüssigkeit, eine Lösung, einschaltet, welche dem Strom den Durchtritt gestattet, ihn zu leiten vermag. Dann treten an den beiden Metallteilen, welche den Strom von den Polen des Elementes in die Lösung führen, bestimmte chemische Vorgänge ein, deren Erzeugnisse im chemischen Gegensatze zueinander stehen. Enthält die Lösung z. B. Kupfersulfat, so wird ein Kupferblech, welches den Strom vom Kupferpol des Elementes zuführt, zu Kupfersulfat gelöst, während am entgegengesetzten Pol Kupfer aus der Lösung niedergeschlagen wird.

Kräftigere Wirkungen als mit Hilfe eines Daniellschen Elementes vollzieht man mittels eines Bleisammlers, d. h. eines galvanischen Elementes, in welchem eine mit Bleischwamm und eine mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte einander gegenüber, aber ohne sich zu berühren, in verdünnte Schwefelsäure eingestellt sind. Hier zeigt, wenn man von ihm Strom in Kupfersulfat leitet, der Superoxydpol dieselbe Eigenart wie der Kupferpol im Daniellschen Element. Schaltet man mehrere solcher Sammler so, daß immer die Bleiplatte des einen mit der

Superoxydplatte des folgenden verbunden ist, zu einer Batterie und leitet den Strom mittels zweier Platinbleche in Schwefelsäure, so scheidet sich am Superoxydpol Sauerstoff, am Bleipol Wasserstoff ab, und nimmt man Natriumsulfatlösung, so beobachtet man, daß gleichzeitig mit dem Auftreten jener Gase am Sauerstoffpol die Lösung sauer, am Wasserstoffpol alkalisch wird.

Die gleichen magnetischen und chemischen Wirkungen kann man auch erzielen, wenn man Reibungselektrizität sich an einer Magnetnadel vorüber oder durch die genannten Flüssigkeiten ausgleichen läßt.

Wenn durch Aneinanderreiben zweier verschiedenen Körper diese sich elektrisch laden, so stellt man sich gewöhnlich vor, daß auf den beiden Körpern zwei Arten der Elektrizität entstehen von entgegengesetzten Eigenschaften, positive und negative Elektrizität; und zwar nennt man positiv diejenige Elektrizität, welche beim Reiben von Glas mit Metall auf dem Glase entsteht, während das Metall negativ elektrisch wird. Die Elektrizität unterliegt nun dem Gesetze, daß stets gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität, niemals die eine ohne den ihr genau gleichen Betrag der anderen, entstehen. Diese können Arbeit leisten, indem sie sich miteinander wieder vereinigen und dabei sich zur Elektrizitätsmenge Null addieren, als Elektrizität verschwinden.

Hiernach haben wir uns vorzustellen, daß eine elektrische Stromquelle dauernd gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität erzeugt, welche von zwei Stellen von ihr aus sich einander entgegen durch einen diese beiden Stellen verbindenden Leiter, einen Stromkreis, bewegen und dadurch fortdauernd als Elektrizität wieder verschwinden. Da die positive Reibungselektrizität dieselben Wirkungen vollzieht wie die vom Kupferpol oder Bleisuperoxydpol der vorerwähnten Elemente abströmende Elektrizität, so bezeichnet man den von diesen Polen ausgehenden Strom als den positiven, den entgegengesetzten als den negativen Strom. Die chemischen Wirkungen des ersteren bestehen nach dem Gesagten im Auflösen von Metallen, Erzeugen von Sauerstoff und freier Säure, die des letzteren im Abscheiden von Metallen oder Wasserstoff oder in der Erzeugung freier Basis; es sind also — wie H. Davy und in besonders umfassender Weise J. Berzelius und Hisinger festgestellt haben — die chemischen Wirkungen einer Elektrizitätsart einander verwandt und denen der anderen entgegengesetzt.

Man benutzt diese Wirkungen oft, um die Richtung eines Stromes festzustellen. Sehr bequem hierzu ist sogenanntes Polreagenzpapier, ein mit einer etwas Phenolphthaleïn enthaltenden Natriumsulfatlösung getränktes Papier, welches man feucht auf ein Glasplättchen legt und mit den beiden von der Stromquelle kommenden Zweigen der Stromleitung berührt; an der Eintrittsstelle des negativen Stromes färbt sich dann das Papier infolge von Bildung freien Alkalis rot.

Die Gegeneinanderbewegung beider Elektrizitätsarten in einem metallischen Leiter kann man sich etwa so denken, daß die beiden Elektrizitätsarten von der Stromquelle aus in äußerst schneller Aufeinanderfolge abwechselnd jede für sich die Strombahn durchlaufen und jedesmal erst dann verschwinden, wenn sie auf die Austrittsstelle der ihnen entgegengesetzten Elektrizitätsart gelangt sind. Das Resultat hiervon ist, daß durch jeden Querschnitt eines metallischen Leiters in jedem immerhin eine sehr große Anzahl solcher Wechsel umfassenden Augenblicke gleich viel positive und negative Elektrizität hindurchgeht. Strömt also die Elektrizitätsmenge M durch einen Leiter, so geschieht dies so, daß die Menge $\frac{M}{2}$ als positive und gleichzeitig $\frac{M}{2}$ als negative Elektrizität jeden Querschnitt passiert. Bezeichnet man die Elektrizitätsart mit + oder —, und nennt auch die Richtung der ersteren +, die der letzteren —, so ergibt sich als die Summe dieser Gegeneinanderbewegungen:

$$\left(+\cdot+\frac{M}{2}\right)+\left(-\cdot-\frac{M}{2}\right)=+M.$$

d. h. man kann, wenn man die Elektrizitätsbewegung nur in ihrer Gesamtheit und Gesamtwirkung betrachten will, die Vorstellung dahin vereinfachen, daß man die gesamte Elektrizitätsmenge als positive, oder natürlich auch als negative, ausschließlich in der Richtung des positiven oder des negativen Stromes fließend annimmt. Spricht man in diesem Sinne vom Strome schlechthin, so meint man stets den positiven Strom.

Damit können wir wieder zu unserem Gleichnis zwischen strömender Elektrizität und strömendem Wasser zurückkehren. Letzteres bewegt sich nur dann, wenn zwischen Ausgangs- und Endpunkt des Stromes ein Druckunterschied besteht. Je größer dieser ist, um so mehr Wasser fließt, die sich seiner Fortbewegung entgegensetzenden Reibungswiderstände überwindend, in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt etwa einer Wasserleitung, um so größer ist die Stärke des Stromes.

Ganz entsprechend entsteht der elektrische Strom nur dadurch, daß zwischen den beiden Stellen, an welchen Elektrizität entsteht, und zwischen denen sie strömen soll, ein verschiedener Elektrizitätsdruck, eine elektrische „Potentialdifferenz" oder „Spannungsdifferenz" E besteht. Je größer diese ist, um so größere Elektrizitätsmengen oder Strommengen kann sie auch in gegebener Zeit durch einen Querschnitt eines gegebenen Leiters hindurchtreiben, um so größere Stärke schreibt man dem elektrischen Strom zu, indem man mit Stromstärke die auf die Zeiteinheit bezogene Strommenge bezeichnet.

Die unter einem gegebenen Spannungsabfall einen Leiter durchfließende Stromstärke ist stets eine mehr oder weniger beschränkte. Diese Tatsache führt zu der Vorstellung, daß der Elektrizitätsbewegung in einem Leiter Widerstände sich entgegensetzen, die man als elektrische Widerstände bezeichnet, und welche überwunden werden müssen, wenn der Strom fließen soll. Je größer diese sind, um so weniger Strom kann unter einer gegebenen Druckdifferenz einen Querschnitt durchfließen, um so geringer ist die Stromstärke. Bezeichnet man diese mit J, die Spannungsdifferenz mit E und den Widerstand des Stromkreises mit W, so gilt das Gesetz:

$$J = c\frac{E}{W},$$

wobei c einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Richtet man die Einheiten, in denen J, E und W gemessen werden, so ein, daß $c = 1$ wird, so wird

$$J = \frac{E}{W}, \text{ oder } E = J \cdot W.$$

Dieses von Ohm aufgestellte Gesetz ist das Grundgesetz für die Bewegung elektrischer Gleichströme in metallischen und elektrolytischen Leitern.

Bezüglich des elektrischen Widerstandes eines Stromkreises ist stets zu beachten, daß der Strom den ganzen Stromkreis, also nicht nur den äußeren Schließungskreis, sondern auch die Stromquelle durchfließt, deren Pole räumlich voneinander getrennt sind. Der Widerstand W setzt sich daher zusammen aus der Summe des äußeren (W_a) und des inneren Widerstandes (W_i).

Für den Widerstand eines Drahtleiters gilt das Gesetz, daß er proportional der Länge (l) und umgekehrt proportional dem Querschnitt (f) des metallischen Leiters ist:

$$W = r\frac{l}{f}.$$

Hierin bedeutet r eine Konstante, welche von der Natur des Materials des Leiters, seiner chemischen und mechanischen Beschaffenheit sowie von seiner Temperatur abhängt. Geben wir l und f jedesmal dieselben Werte, so erhalten

wir, wenn r für irgendein Metall = 1 gesetzt wird, auch für andere Stoffe auf diese Einheit bezogene Werte von r, welche uns sagen, um den wievielfachen Betrag der Widerstand eines Leiters sich ändert, wenn man das für die Einheit gewählte Material durch ein anderes von den gleichen Abmessungen ersetzt. Diese Werte für r nennt man den relativen oder spezifischen Widerstand der betreffenden Stoffe.

Als Einheitsstoff nimmt man, wie es zuerst WERNER VON SIEMENS vorschlug, das Quecksilber, und zwar bei 0°. Dann haben sich für andere, zur Stromleitung häufiger benutzte Stoffe folgende Werte des relativen Widerstandes bei 0° ergeben:

Quecksilber	1	Graphit	12
Blei	0,20	Lichtkohle	39—55
Platin	0,137	Bleisuperoxydpulver gepreßt[1]	2,3.
Eisen	0,09—0,15		
Zink	0,060		
Kupfer	0,0167		
Silber	0,015		
Messing	0,07—0,09		
Neusilber	0,15—0,40		

Man sieht, daß der elektrische Widerstand der reinen Metalle sehr verschieden ist, aber meist erheblich kleiner als der der legierten Metalle. Auch ist die Art der mechanischen Bearbeitung nicht ohne Einfluß auf den Widerstand. Neben den Metallen finden sich in obiger Uebersicht auch Kohle, Graphit und Bleisuperoxyd im Hinblick auf ihre praktische Bedeutung als Stromleiter angeführt.

Von großer Wichtigkeit für den Leitungswiderstand ist die Temperatur ϑ, deren Steigerung fast stets eine Vergrößerung des Widerstandes der metallischen Leiter herbeiführt, und zwar in erster Annäherung entsprechend der Formel

$$W_\vartheta = W_{\vartheta_0}[1 + \alpha(\vartheta - \vartheta_0)].$$

Die Größe α heißt der Temperaturkoeffizient; er ist für Metalle also allgemein positiv und beträgt für Quecksilber 0,00088, für die anderen oben angeführten Metalle 0,004; für Legierungen ist er stets kleiner, für Graphit und Kohle negativ.

Da der Strom einen Leiter beim Durchfließen stets erwärmt, muß er, wenn α positiv ist, auch seinen Widerstand vergrößern. Es ist daher für Herstellung und praktische Benutzung von Widerständen von genau bekanntem Betrage sehr wichtig, daß es nach FEUSSNER und LINDECK[2]) gewisse Kupfer-Mangan-, bzw. Kupfer-Nickellegierungen gibt, welche einen außerordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen. Als solche Legierungen kommen das Manganin (83,4% *Cu*, 12,3% *Mn*, 4,0% *Ni*) und das leichter zu erschmelzende Konstantan (60% *Cu*, 40% *Ni*) in den Handel, deren spezifischer Widerstand 0,43 bzw. 0,50mal so groß wie der des Quecksilbers von 0° ist.

Der Widerstand kann an einzelnen Stellen der Strombahn, die sich vielleicht erweitern oder verengern kann, ein verschiedener sein; nach dem OHMschen Gesetz aber kommt für die Stromstärke nur der Gesamtwiderstand in Frage; es ist also die Stromstärke im gesamten Stromkreise dieselbe, durch jeden Querschnitt des Stromkreises fließt also in der gleichen Zeit die gleiche Strommenge. Sind aber an verschiedenen Stellen die Querschnitte verschieden, so durchströmt die gleiche Stromstärke hier sehr verschieden große Flächen; bezeichnet man die auf die Flächeneinheit bezogene Stromstärke als die Stromdichte, so folgt, daß in einem Stromkreise der Strom bei gleicher Stromstärke mit sehr verschiedener Stromdichte fließen kann.

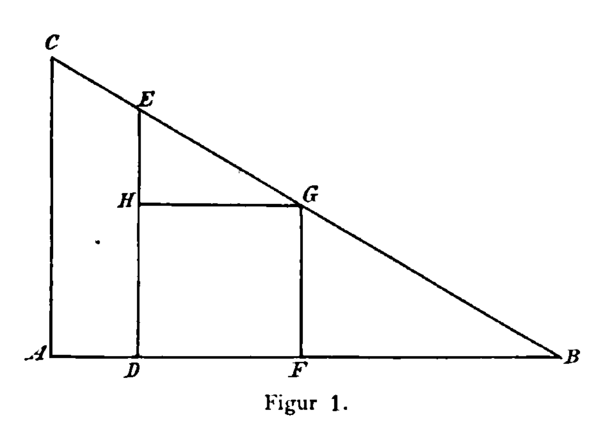
[1]) F. STREINTZ, Ann. Phys. [4] 9, 860 (1902).
[2]) Elektrotechn. Ztschr. 1890, 594; 1892, 99.

Das Fließen eines elektrischen Stromes durch einen Leiter kommt, wie wir sahen, dadurch zustande, daß in der Strombahn ein elektrisches Spannungsgefälle von den stromliefernden Kräften aufrecht erhalten wird, und daß dauernd die unter diesem Drucke fließenden Elektrizitätsmengen im Leiter als solche verschwinden, also auch mit ihnen das sie treibende Spannungsgefälle, falls dieses durch die Stromquelle nicht immer wieder neu ergänzt wird.

In einer Wasserleitung, welche von einem hochgelegenen Staubecken aus Wasser etwa in immer tiefere Teile einer Stadt verteilt, herrscht insgesamt ein bestimmter Wasserdruck, welcher durch den Höhenunterschied zwischen dem Staubecken und dem tiefsten Punkte der Wasserleitung gegeben ist. Nehmen wir in letzterer beliebige Punkte, so wird an jedem derselben ein gewisser Wasserdruck herrschen, der aber, solange in der Leitung Wasserbewegung herrscht, kleiner ist als der in der Leitung vorhandene Höchstdruck und von diesem um so mehr sich unterscheidet, je tiefer der genannte Punkt unter dem Staubecken liegt. Zwischen zwei Punkten der Wasserleitung herrscht, sofern ihre Höhenlage verschieden ist, während der Wasserbewegung ein Druckunterschied, welcher ein um so kleinerer Bruchteil des Höchstdruckes in der Leitung ist, je geringer der Niveauunterschied der gedachten beiden Punkte im Vergleich zum maximalen Höhenunterschied in der Wasserleitung ist.

Ganz analog steht es mit der Spannung, dem Elektrizitätsdruck, in einem elektrischen Stromkreise. Denken wir uns wieder die gesamte Strommenge hier als einer einzigen Elektrizitätsart angehörig in e i n e r Richtung strömend, so können wir uns zunächst einmal die Stromquelle als in einem einzigen Pol bestehend vorstellen, von dessen einer Seite der Strom abfließt, um nach Durchfließen des Stromkreises an der anderen Seite zu münden. Seien beide Seiten des Pols einander unendlich nahe, so wird der Elektrizitätsdruck am Pole auf der Einmündungsseite seinen Tiefpunkt erreicht haben, gleich Null sein. Die elektrische Spannung zwischen beiden Seiten des so gedachten Pols ist dann der in obigem Vergleich betrachteten maximalen Druckhöhe analog, es ist die maximale Spannungsdifferenz im Stromkreise. Sie ist allein bedingt durch die Natur der Stromquelle; sie verschwindet, während Strom fließt, fortdauernd und wird gleichzeitig von der Stromquelle immer wieder erzeugt. Solange diese unverändert ist, bleibt diese maximale Spannungsdifferenz k o n s t a n t aufrecht erhalten; man bezeichnet sie als die e l e k t r o m o t o r i s c h e K r a f t (EMK) der Stromquelle. Betrachtet man statt der beiden Seiten des gedachten Poles zwei beliebige Punkte eines stromdurchflossenen Bahnteiles, so wird zwischen ihnen ein Spannungsunterschied herrschen, welcher v e r ä n d e r l i c h ist, je nach der Lage dieser Punkte; er wird sich von der EMK um so mehr unterscheiden, je näher die beiden Punkte auf der Strombahn aneinander liegen.

Denken wir uns die zwischen den beiden Seiten des gedachten Pols liegende Stromleitung aus einem gleichförmigen, zunächst etwa in einem Kreise vom Ausgangs- zum Endpunkt verlaufenden Drahte bestehend, und denken wir uns diesen dann in einer zur Strombahn senkrechten Ebene ausgebreitet, so daß er hier wagerecht ausgespannt erscheint; er sei AB (Fig. 1). Dann soll die EMK der Stromquelle durch die in A errichtete Senkrechte AC gegeben sein. Da dieser Druck verbraucht wird, um den in der ganzen Strombahn als gleich-



Figur 1.

mäßig angenommenen Widerstand zu überwinden, so wird die Spannung von A nach B auch gleichmäßig abnehmen, also längs der geraden Linie CB. Wollen wir den Spannungsunterschied zwischen zwei beliebigen Punkten des Leiters AB, etwa D und F, aufsuchen, so haben wir nur in D und F Senkrechte zu errichten; ihre Längen bis zu den Schnittpunkten mit CB, also DE und FG, entsprechen den in D und F herrschenden elektrischen Drucken, die Strecke EH der zwischen beiden bestehenden Druckdifferenz. Da sich nun verhält $EH : AC = DF : AB$, so folgt, daß sich bei gleichmäßigem Widerstande in der Strombahn der Spannungsunterschied zwischen zwei Punkten zum Spannungsunterschied in der ganzen Strombahn verhält wie die Entfernung zwischen den beiden Punkten zur Länge der ganzen Strombahn.

Da der Spannungsabfall in einem ganz aus metallischen Leitern gebildeten Stromkreise nur durch Widerstandsüberwindungen bedingt ist, und im eben besprochenen einfachen Fall die Weglänge zwischen zwei Punkten das Maß des Widerstandes ist, so kann man allgemeiner sagen: Der Spannungsabfall zwischen zwei Punkten eines Leiters verhält sich zum Spannungsabfall in der ganzen Strombahn wie der Widerstand zwischen diesen Punkten zum Gesamtwiderstande der Strombahn. Würde nun aber statt Widerstandsüberwindung irgendwelche andere Arbeit, z. B. chemische Arbeit, zwischen den beiden gedachten Punkten zu leisten sein, so wäre wieder der Spannungsabfall zwischen ihnen proportional der geleisteten Arbeit, und man kann daher schließlich ganz allgemein sagen: Der Spannungsabfall zwischen zwei Punkten einer Strombahn verhält sich zum Spannungsabfall in der ganzen Strombahn, wie die zwischen diesen beiden Punkten vom Strome zu leistende Arbeit zu der von ihm im ganzen Stromkreise zu verrichtenden Arbeit.

Die oben gemachte Annahme, daß die Stromquelle für den insgesamt als positiv betrachteten Strom in einem einzigen ausdehnungslosen Pol zusammengedrängt sei, ist nun, wenn wir beide gegeneinanderströmenden Elektrizitätsarten in Betracht ziehen, offenbar identisch mit einer Vorstellung, nach welcher in einer Stromquelle der positive und der negative Pol unendlich wenig voneinander entfernt seien. Eine solche ideale Stromquelle gibt es aber nicht, sondern stets sind deren Pole räumlich voneinander getrennt, und zwischen ihnen befindet sich, wie oben schon hervorgehoben, stets ein mehr oder weniger großer Widerstand, der innere Widerstand der Stromquelle, welchen der Strom auch durchfließen muß, um die Strombahn völlig zu durchlaufen. Die beiden Pole einer Stromquelle, welche in einen Stromkreis Strom liefert, sind also auch zwei im Stromkreise liegende Punkte, für deren Spannungsunterschied im Vergleich zur EMK der Stromquelle das oben Gesagte gilt.

Der Spannungsabfall von einem Pol der Stromquelle zum anderen längs der äußeren Strombahn heißt die Klemmenspannung der Stromquelle; sie ist also stets kleiner als deren EMK und ist veränderlich. Sie stellt den in einem Stromkreise nutzbar gemachten Bruchteil der EMK der Stromquelle vor.

Nach dem oben Gesagten besteht zwischen der EMK und der Klemmenspannung Kl einer Stromquelle, wenn deren innerer Widerstand W_i ist, und die Arbeit im äußeren Stromkreise nur in Ueberwindung des Widerstandes W_a besteht, die Beziehung:

$$\text{EMK} : Kl = (W_i + W_a) : W_a,$$

also:

$$Kl = \text{EMK} \cdot \frac{W_a + W_i}{W_a},$$

d. h. die Klemmenspannung einer Stromquelle ist von deren elektromotorischer Kraft um so mehr verschieden, je größer der innere Widerstand der Stromquelle im Vergleich zum äußeren, bzw. zu der im Schließungskreise zu leistenden Arbeit

ist. Typen für Stromquellen sehr verschiedenen inneren Widerstandes sind das Daniellsche Element und der Bleisammler; die zwischen die Platten des ersteren geschaltete poröse Tonzelle vermindert den zum Durchtritt des Stromes verfügbaren Querschnitt so stark, daß hier der Widerstand außerordentlich viel größer ist als im Bleisammler, wo sehr breite Platten sich unmittelbar sehr nahe gegenüberstehen.

Man sieht auch, daß *Kl*, die von einer Stromquelle in einen Stromkreis hineingesandte Spannung, nur dann streng genommen der für die Charakterisierung einer Stromquelle sehr wichtigen EMK gleichen wird, wenn, im Vergleich zu W_i, der äußere Widerstand $W_a = \infty$ ist, d. h. wenn die Stromquelle keinen Strom liefert, stromlos ist.

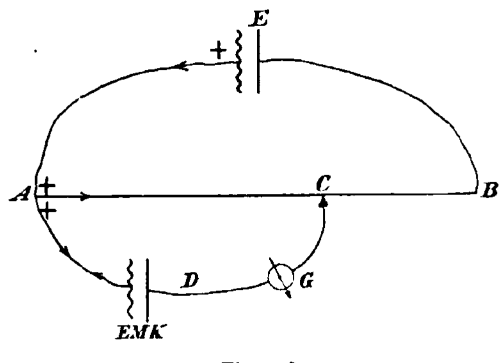
Da $\frac{\text{EMK}}{W_i + W_a} = J$ ist, folgt aus obiger Beziehung auch: $Kl = JW_a$; beachtet man, daß $JW_a + JW_i = \text{EMK}$, so folgt für die Klemmenspannung auch der Ausdruck:

$$Kl = \text{EMK} - JW_i,$$

d. h. von der EMK einer Stromquelle kann man einen um so kleineren Anteil im äußeren Stromkreise nutzbar machen, je größer ihr innerer Widerstand ist, und je höhere Stromstärken man von ihr entnimmt.

Die elektromotorische Kraft einer Stromquelle, welche wieder als ein galvanisches Element angenommen sei, ist, wie erwähnt, eine durch dessen Natur gegebene Konstante. Soll für einen Stromkreis die EMK beliebig verändert werden, so erreicht man dies durch geeignete Schaltung der Elemente zum Stromkreise.

Braucht man in einem Stromkreise eine kleinere Spannung als die EMK eines vorhandenen Elementes *E* (Fig. 2), so schließt man dieses durch einen Widerstand *A B* von erheblicherem Betrage, der etwa als Draht von gleichem Querschnitte ausgespannt sei. Auf diesem „Gefällsdraht" beweglich sei der Gleitkontakt *C*. Durch beliebige Veränderung etwa der Entfernung *A C* kann zwischen *A* und *C* eine Spannungsdifferenz von jedem beliebigen Teilbetrage des zwischen *A* und *B* herrschenden Spannungsabfalles hergestellt werden. Zweigt man dann von *A* und *C* einen Stromkreis ab, so geht Strom in diesen mit dem Spannungsunterschiede *A C* über, welcher also die EMK im abgezweigten Stromkreise darstellt. Unter diesem Spannungsunterschied findet Elektrizitätsbewegung statt in *A C* und *A C D*. Bietet die Strecke *A C* den Widerstand W_1 und *A C D*[1]) den Widerstand W_2, so ist $J_1 W_1 = J_2 W_2$, wo J_1 und J_2 die in *A C* und *A D C* herrschenden Stromstärken bedeuten. Ihre Summe ist gleich der im Stromkreise *E A B* vorhandenen.

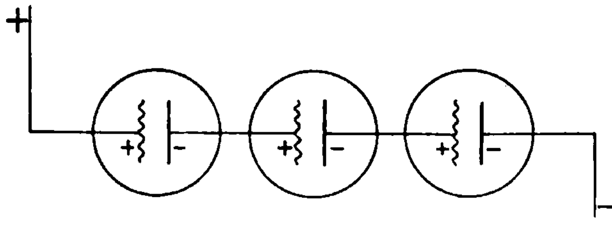


Figur 2.

Will man aber in einem Stromkreise über eine höhere EMK verfügen, als sie ein einzelnes Element zu geben vermag, so schaltet man mehrere derselben so, daß immer z. B. der negative Pol des voraufgehenden mit dem positiven Pol des folgenden verbunden ist; man nennt dies Hintereinanderschaltung der Elemente (Fig. 3) Sind *n* solcher so geschaltet, so bilden sie gewissermaßen ein Element, dessen EMK' $= n \times$ der EMK des einzelnen ist, gerade wie eine Reihe

[1]) Die in Fig. 2 in *ADC* eingezeichnete EMK und das Galvanometer *G* beziehen sich auf spätere Betrachtungen.

treppenförmig übereinandergeschalteter, abgeschlossener Wasserbehälter eine Druckhöhe ergibt, welche der Summe ihrer Einzeldruckhöhen gleich ist. Für



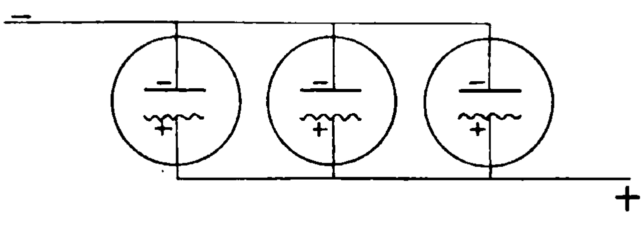
Figur 3.

die Klemmspannung Kl' einer solchen Batterie gegenüber einem äußeren Stromkreise von gegebenem Widerstande W_a gilt aber

$$Kl' = n \cdot \text{EMK} \cdot \frac{W_a}{W_a + nW_i},$$

d. h. die Klemmenspannung einer Batterie von n hintereinandergeschalteten Elementen ist nur dann auch annähernd das n-fache der Klemmenspannung eines Elementes, wenn dessen innerer Widerstand klein ist gegenüber dem äußeren.

Man kann nun aber mehrere Elemente derselben Art auch „parallel", d. h. so schalten, daß alle negativen Pole unter sich und alle positiven Pole unter sich verbunden sind. Man nennt dies Nebeneinanderschaltung von Elementen (Fig. 4).



Figur 4.

Für die EMK im Stromkreise bedeutet dies offenbar keine Änderung gegenüber der Anwendung nur eines Elementes. Der praktische Nutzen solcher Schaltweise kann erst weiter unten dargetan werden (Kap. 2, 6).

3. Die Maße für die elektrischen Größen.

Die in einem Stromkreise sich betätigende elektrische Arbeit kann, wie das vorangehende Kapitel gelehrt hat, quantitativ ermittelt werden, wenn man für diesen Stromkreis folgende Größen ihrem Betrage nach bestimmen kann:

die Strommenge, bzw. die Stromstärke;

den Widerstand;

die elektromotorische Kraft oder die Spannung.

Von diesen drei Größen ist stets, wenn zwei von ihnen bekannt sind, nach dem Ohmschen Gesetz die dritte gegeben.

Um solche Größen zu bestimmen, muß man sie in gewissen Einheiten messen. Solche Einheiten sind im Verlauf langer und mühseliger experimenteller und theoretischer Arbeiten ermittelt, durch Uebereinkunft festgelegt und mit den Namen berühmter Elektriker benannt worden.

Es ist hier nicht der Ort, die Wege, auf denen man zu diesen Einheiten gelangte[1]), darzulegen; es muß genügen, die nunmehr festgelegten elektrischen Maßeinheiten in den konkreten Formen zu kennzeichnen, in denen sie den Messungen zugrunde gelegt sind[2]).

[1]) Vgl. F. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik, S. 1—13.

[2]) Vgl. W. Jaeger, Elektrotechnische Meßtechnik, Leipzig 1917 bei Joh. Ambros. Barth, S. 126 u. ff.

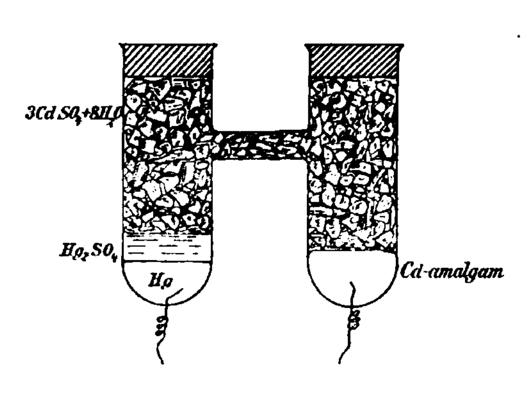
Die Einheit der Strommenge, das Coulomb, ist auf dem 1908 abgehaltenen internationalen Kongreß für elektrische Einheiten zunächst als diejenige Strommenge festgesetzt, welche 1,11800 mg Silber aus einer reinen Silbernitratlösung abzuscheiden vermag.[1])

Da die Einheit der Zeit die Sekunde ist, und die auf die Zeit bezogene Strommenge die Stromstärke mißt, so ist die Einheit der Stromstärke, das Ampere, diejenige Stromstärke, bei welcher in 1 Sekunde 1 Coulomb den Stromkreis durchfließt. Der Ausdruck Amperestunde bedeutet, da hierbei eine Stromstärke wieder mit einer Zeit multipliziert wird, eine Strommenge, welche für 1 Stunde 1 Ampere oder auch für n Stunden $1/n$ Ampere liefert und offenbar = 3600 Coulomb ist.

Die Einheit des Widerstandes, das Ohm, ist gegeben durch den Widerstand eines Quecksilberfadens von 0° und von 106,3 cm Länge, dessen Masse 14,4521 g, dessen Querschnitt daher durchweg 1 qmm beträgt. Eine ältere, gelegentlich noch benutzte, von Werner von Siemens angegebene Widerstandseinheit, das Siemens, unterscheidet sich vom Ohm nur dadurch, daß ihre Länge 100,0 cm beträgt, 1 Ohm also = 1,063 Siemens ist.

Die Spannung, welche in einem Leiter von 1 Ohm Widerstand die Stromstärke von 1 Ampere ergibt, gilt als Einheit der Spannung und heißt das Volt. Ein Element, dessen EMK sehr nahe 1 Volt beträgt, also das Volt in handlicher Form darstellt, erhält man, wenn man in ein kurzes Reagenzglas, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist, zunächst etwas Quecksilber und darüber Quecksilberchlorür bringt, beides mit einer neutralen Zinkchloridlösung vom spez. Gew. 1,409 bei 20° übergießt und in diese einen Zinkstab eintaucht, welcher in der Oeffnung des Gläschens durch einen dicht schließenden Kork festgehalten wird.

Gewöhnlich braucht man als Normale zur Messung von Spannungen sogenannte Normalelemente, deren EMK zwar von der Einheit verschieden ist, aber bei jedesmal gleicher Herstellung der Elemente zuverlässig in genau dem gleichen, ein für allemal ermittelten Betrage wieder gewonnen und beliebige Zeit aufrecht erhalten werden kann. Als solche Elemente sind das aus dem Westonschen Element entwickelte Kadmiumelement und das Clarksche Element gebräuchlich. Zu ihrer Herstellung bedient man sich meist der sogenannten H-Rohre, wie sie Fig. 5 zeigt. Beim Kadmiumelement befindet sich auf dem Boden des einen Schenkels Quecksilber, welches den positiven Pol bildet. Es wird mit Merkurosulfat überschichtet, das durch Eingießen einer angesäuerten Merkuronitratlösung in verdünnte, dabei stetig gerührte Schwefelsäure gefällt und unter gesättigter Kadmiumsulfatlösung aufbewahrt wird.[2]) Der andere Schenkel erhält ein den negativen Pol bildendes und durch Auflösen von Kadmium in Quecksilber erzeugtes 12 bis 13% Cd enthaltendes Amalgam und wird im übrigen, gleich dem Zwischenrohr und dem nicht mit Hg_2SO_4 gefüllten oberen Teil des anderen Schenkels, mit



Figur 5.

[1]) Nach den neuesten Untersuchungen dürfte dieser Wert genauer 1,11804 bis 1,11806 mg Ag betragen; s. W. Jaeger a. a. O. S. 495.

[2]) Ueber den Einfluß der von der Art der Bereitung und der Aufbewahrung mitbestimmten Beschaffenheit, vermutlich in erster Linie der Korngröße des Merkurosulfats auf die EMK des Kadmiumelements, s. die Arbeiten von G. A. Hulett, Z. phys. Ch. **49**, 483 (1904); Phys. Review **22**, 321; **23**, 166; **25**, 16 u. 27; **27**, 337; **30**, 648 u. von v. Steinwehr, Z. Elektroch. **12**, 578 (1906).

kristallisiertem Kadmiumsulfat ($3\,CdSO_4$, $8\,H_2O$) und mit gesättigter Kadmiumsulfatlösung beschickt, worauf beide Schenkel gut verschlossen werden. Die EMK des Kadmiumelementes ist zu

$$[1{,}0183 - 0{,}0000406\,(t-20^\circ) - 0{,}00000095\,(t-20^\circ)^2 + 0{,}0000001\,(t-20^\circ)^3]\ \text{Volt}$$

festgestellt worden.[1]) Für Zimmertemperatur genügt es, den Wert von 1,0183 Volt zu benutzen.

Das CLARKsche Element unterscheidet sich hiervon dadurch, daß das Kadmium durchgehends durch Zink ersetzt ist, also am negativen Pol ein 10% *Zn* enthaltendes Amalgam mit festem Zinkvitriol ($ZnSO_4$, $7\,H_2O$) bedeckt und als Füllung gesättigte Zinkvitriollösung angewandt wird. Die EMK dieses Elementes ist bis 39° zu

$$[1{,}4324 - 0{,}00119\,(t-15^\circ) - 0{,}000007\,(t-15^\circ)^2]\ \text{Volt}$$

bestimmt worden.[2]) Es wurde eher als das Kadmiumelement angewandt, wird aber in praktischer Hinsicht von diesem durch die sehr viel kleinere Veränderlichkeit seiner EMK mit der Temperatur übertroffen.

Für die elektrische Arbeit ist nach der in der Einleitung gegebenen Gleichung das Produkt 1 Volt × 1 Coulomb die Einheit; man bezeichnet diese Einheit als das Joule oder auch als die Wattsekunde. Rechnet man die Strommenge statt in Coulomb in Amperestunden, so gelangt man für die elektrische Energie zu einer 3600mal größeren Einheit, der Wattstunde, welches Maß sehr oft technisch verwendet wird.

Die durch die Betätigung elektrischer Energie zu erreichende Leistung ist um so größer, in je kürzerer Zeit die Arbeit des elektrischen Stromes vor sich geht. Die auf die Zeiteinheit bezogene elektrische Arbeit, die elektrische Leistung, wird gemessen in Watt. Es ist also

$$1\ \text{Watt} = \frac{1\ \text{Volt} \times 1\ \text{Coulomb}}{1\ \text{Sekunde}} = 1\ \text{Volt} \times 1\ \text{Ampere}.$$

Technisch wird die Leistung der elektrischen Energie vielfach durch eine 1000mal so große Einheit, das Kilowatt, gemessen.

4. Die Beziehungen der elektrischen Arbeit zu den Arbeitsgrößen anderer Energieformen.

Die elektrische Energie leistet Arbeit, indem sie in andere Energieformen übergeht. Es ist daher wichtig, die Beziehungen der Einheit der elektrischen Arbeit zu den Einheiten zu kennen, in denen wir die Bewegungsarbeit oder die Wärmearbeit messen.

Als Einheit der ersteren gilt das Erg, d. h. die Arbeit, welche die Einheit der Kraft, 1 Dyne, verrichtet, wenn sich ihr Angriffspunkt in ihrer Richtung um 1 cm verschiebt; als Einheit der Kraft, die Dyne, bezeichnet man diejenige Kraft, welche der Masse von 1 g in 1 Sekunde die Geschwindigkeit von 1 cm/sec mitteilt. Für die Technik würde die so definierte, auf die Grundlagen unseres Maßsystems bezogene Einheit der Arbeit die gebräuchlichen Energiemengen in unbequem

[1]) W. JAEGER, Elektrische Meßtechnik, S. 146. Im einzelnen siehe: W. JAEGER u. R. WACHSMUTH ETZ **15**, 507 (1894); Ann. Phys. [3], **59**, 575 (1896); W. JAEGER u. K. KAHLE, ebenda **65**, 926 (1898); W. JAEGER u. ST. LINDECK, Z. phys. Ch. **35**, 98 (1900); W. JAEGER, Ann. Phys. [4], **4**, 123; Z. Elektroch. **9**, 485 (1902); Phys. Z. **12**, 39 (1911). Vgl. ferner: E. COHEN, Z. phys. Ch. **34**, 62, 612, 621 (1900); Z. Elektroch. **8**, 643 (1902); E. COHEN u. H. R. KRUYT, Z. phys. Ch. **65**, 359 (1909); **72**, 84 (1910); Z. Elektroch. **16**, 720 (1910); H. C. BIJL, Z. phys. Ch. **41**, 641 (1902); H. v. STEINWEHR, Z. phys. Ch. **88**, 229 (1914); Z. Phys. **1**, 261 (1920); E. COHEN u. W. D. HELDERMANN, Z. phys. Ch. **89**, 287 (1915).

[2]) K. KAHLE, Ann. Phys. [3], **51**, 174, 203 (1894); W. JAEGER u. K. KAHLE, ebenda **65**, 926 (1898).

großen Zahlen angeben. Man benutzt daher hier das Meterkilogramm, d. h. die Arbeit, welche nötig ist, um 1 kg gegen die Erdanziehung 1 m zu heben. Da die Schwere in 1 Sek. einem ihr unterliegenden Körper auf unserem Planeten in unseren Breitengraden eine Geschwindigkeit von $980{,}6 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erteilt, so besteht obige Arbeit darin, der Kraft, welche 1000 g eine Geschwindigkeit von $980{,}6 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erteilt, auf dem Wege von 100 cm entgegenzuwirken, d. h. das Meterkilogramm ist

$$= 1000 \cdot 980{,}6 \cdot 100 \text{ Erg.}$$

Die Leistung, durch welche 75 kg in 1 Sek. 1 m gehoben werden, also von 75 Meterkilogramm in 1 Sekunde, heißt eine Pferdestärke.

Das Joule ist nun $= 10^7$ Erg festgesetzt worden; die Leistung von 1 Joule in einer Sekunde, das Watt, ist also

$$= \frac{10^7}{75 \cdot 980{,}6 \cdot 10^5} \text{ Pferdestärke} = \frac{1}{736} \text{ Pferdestärke},$$

d. h. 1 Pferdestärke = 736 Watt.

Die Einheit der Wärmemenge ist die Kalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Temperatur von 1 g Wasser von 15° um 1° C zu steigern vermag. Diese ist äquivalent gefunden worden der Arbeit, welche zu leisten ist, um 426,77 g 1 m zu heben, d. h. $= 426{,}77 \cdot 980{,}6 \cdot 100$ Erg.[1]) Daraus ergibt sich, daß

$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb} = \frac{10^7}{426{,}77 \cdot 980{,}6 \cdot 100} = 0{,}2387 \text{ cal ist},$$

oder 1 cal = 4,185 Joule. Dieser Wert ist auch durch den Versuch befriedigend bestätigt worden. Ein Stromkreis, in welchem die elektrische Arbeit nur in Widerstandsüberwindung besteht, die elektrische Energie nur in Wärme übergeht, wird dazu in ein Kalorimeter gebracht, und die beim Verschwinden einer bestimmten Coulombzahl unter gegebener Spannung freiwerdende Wärme wird unmittelbar gemessen; es ergab sich: 1 Volt × 1 Coulomb = 0,2387 cal.

Mittels der Möglichkeit, elektrische Energie in Wärme zu verwandeln, kann man auch die eingangs aufgestellte, bisher als richtig nur angenommene Formel für die elektrische Arbeit $A = E \cdot B$ auf ihre Richtigkeit prüfen. Denn lassen wir einmal etwa die Elektrizitätsmenge B unter der Spannung E und dann die Elektrizitätsmenge $\frac{B}{2}$ unter der Spannung $2E$ verschwinden, so wird, wenn unsere Formel richtig ist, in beiden Fällen die gleiche Menge elektrischer Arbeit verschwinden, also die gleiche Wärmemenge frei werden. Wenn aber in der Formel der elektrischen Arbeit einer oder beide Faktoren einen von 1 verschiedenen Exponenten hätten, so könnte solche Gleichheit der Wärmeentwicklung in den gedachten Fällen nicht eintreten. Tatsächlich ist sie gefunden und damit die Formel für die elektrische Arbeit bestätigt worden.

Wenn durch Ueberwindung des Widerstandes W in einem Stromkreis elektrische Arbeit verschwindet, und die Wärmemenge Q entsteht, so gilt, wenn B eine Elektrizitätsmenge und E die Spannung, unter der sie fließt, bedeutet,

$$E \cdot B = k\,Q,$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist. Beziehen wir die Arbeit auf 1 Sekunde und nennen die Stromstärke J, so ist

$$E \cdot J = k\,Q',$$

wenn Q' die in der Sekunde entwickelte Wärme ist. Nach dem Ohmschen Gesetz ist $E = J \cdot W$, also

$$J^2 W = k\,Q',$$

[1]) Verhdlg. d. Deutschen Phys. Ges. 1919, 25.

d. h. die in der Zeiteinheit in einem Leiter durch Widerstandsüberwindung entwickelte Wärme ist proportional dem Widerstande und dem Quadrate der Stromstärke. Dieses, nach seinem Entdecker als das JOULEsche bezeichnete Gesetz ist experimentell bestätigt worden.

5. Das Messen der wichtigsten elektrischen Gleichstrom-Größen.[1)]

(Bearbeitet von Professor Dr. G. BRION.)

a) Allgemeines.

Bei fast allen Messungen elektrischer Größen kommt es in letzter Linie auf eine Stromstärkemessung hinaus. Es sei gleich hier betont, daß auch die gebräuchlichen Spannungsmesser — bis auf sehr geringe, später zu besprechende Ausnahmen — Stromstärkemesser sind; dadurch, daß der Widerstand W des Instrumentes gegeben ist, entspricht nach dem OHMschen Gesetz $J = \frac{E}{W}$ jeder Stromstärke J eine gewisse Spannung E; die Skala des Instruments ist dann für Spannungsmessungen unmittelbar in Volt geteilt.

Zur Bestimmung der Stärke eines Stromes werden dessen elektromagnetische, chemische und Wärmewirkungen benutzt. Von den Elektrometern soll einstweilen abgesehen werden.

Die Wirkung der elektromagnetischen Instrumente beruht auf den mechanischen Wechselwirkungen von Stromleitern und Magneten. Bei der Tangentenbussole und deren Abarten ist der Stromleiter fest, der Magnet beweglich angeordnet. Die Weicheiseninstrumente unterscheiden sich hiervon nur dadurch, daß das bewegliche Eisenstück erst unter dem Einfluß des Stromes zu einem temporären Magneten wird. Bei den Drehspuleninstrumenten ist der Magnet fest und der Stromleiter beweglich. In diese Klasse reihen sich ferner die besonders bei Wechselstrommessungen wichtigen Stromdynamometer ein; hier wirkt eine feste stromdurchflossene Spule auf eine bewegliche. Sobald man die Aequivalenz von Stromleitern und Magneten annimmt, ist die Eingliederung in diese Klasse von Instrumenten klar.

Bei den auf Wärmewirkungen beruhenden Instrumenten wird die durch JOULEsche Wärme erfolgte Längenausdehnung eines Drahtes zur Strommessung benutzt. Je größer der Strom, um so größer ist die Erwärmung und die Ausdehnung.

Die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes benutzt man mehr zu indirekten Strommessungen; mit Hilfe des bekannten elektrochemischen Aequivalentes von Silber oder Kupfer (s. Kap. 2, 3) wird die Elektrizitätsmenge in Coulomb gemessen, welche während einer bestimmten Zeit durch den Zersetzungsapparat hindurchgegangen ist; hieraus läßt sich mit Hilfe der beobachteten Zeit des Stromdurchgangs die mittlere Stromstärke berechnen. Seitdem es technisch zuverlässige Instrumente gibt, welche mit dem Kompensationsapparat geeicht und von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geprüft werden können, hat die Kontrolle mit dem Silber- und Kupfercoulometer

---

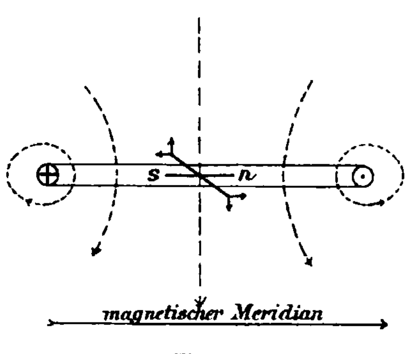
[1)] Literatur: Neben den betreffenden Kapiteln der Einführungsbücher in die Elektrotechnik seien als Spezialwerke u. a. genannt:
- Handbuch der Elektrotechnik von C. HEINKE, Band II, S. Hirzel, Leipzig, 1905 u. 1908.
- A. LINKER, Meßkunde, J. Springer, Berlin, 3. Aufl. 1920.
- F. KOHLRAUSCH-SCHOLL, Kleiner Leitfaden der praktischen Physik, B. G. Teubner, Leipzig 1919.
- G. BRION, Leitfaden zum elektrotechnischen Praktikum, B. G. Teubner, Leipzig 1910.
- W. JAEGER, Elektr. Meßtechnik, Joh. Ambros. Barth, Leipzig 1917.
- GRUHN, Elektr. Meßinstrumente, J. Springer, Berlin 1920.

sehr an Bedeutung verloren. Sie soll deshalb hier nicht näher besprochen werden; es sei nur bemerkt, daß Edison nach diesem Prinzip seine Coulombzähler gebaut hat, und daß neuerdings ähnliche Apparate auf den Markt gebracht worden sind (s. u. S. 47).

b) Die zur Stromstärkemessung dienenden Instrumente.

I. Meßinstrumente nach elektromagnetischem Prinzip.

1. Stromdurchflossene, kreisförmige Schleife fest, Magnet drehbar (Tangentenboussole). Es ist dies der älteste und zugleich der Normalapparat. Zur Strommessung ist nur die Kenntnis des Radius des Stromkreises, des Ausschlagswinkels und der Stärke des magnetischen Erdfeldes notwendig. Hierbei versteht man unter einem Magnetfeld den Raum, innerhalb dessen merkliche magnetische Wirkungen auftreten. Die Richtung des Feldes an einer beliebigen Stelle dieses Raumes ist gegeben durch die Richtung des Nordpols einer an diese Stelle gebrachten, nach jeder Richtung freischwingenden kleinen Magnetnadel; die Stärke des Feldes ist an jeder Stelle festgelegt durch die in Dynen gemessene mechanische Kraft, die auf einen in diesem Punkt befindlichen magnetischen Einheitspol ausgeübt wird. Statt die Kraft in Dynen auszudrücken, benutzt die Technik die Vorstellung von magnetischen Kraftlinien. Die Richtung der Kraftlinien gibt in jedem Punkt die Richtung des Magnetfeldes an; die Zahl der Kraftlinien, welche auf ein qcm senkrecht zur Richtung der Kraft entfallen, stellt die Stärke des Feldes dar, wobei die auf einen Einheitspol wirkende Zahl von Dynen mit der Zahl von Kraftlinien pro qcm übereinstimmt.



Figur 6.

In der Abb. 6, die als horizontaler Schnitt zu denken ist, bedeutet wie allgemein üblich der in dem Leiter eingezeichnete Punkt rechts, daß der Strom, von unten kommend, die Schnittebene schneidet, während die entgegengesetzte Stelle mit einem Kreuz bezeichnet ist. Ferner geben die gestrichelten Linien die Richtung des vom Strom erzeugten Magnetfeldes an. Das Prinzip ist kurz folgendes:

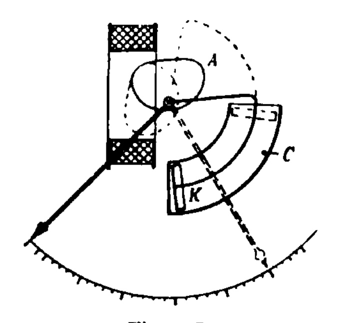
Eine stromdurchflossene, kreisförmige Windung befindet sich im magnetischen Meridian. Im Mittelpunkt des Kreises ist eine Magnetnadel aufgehängt, welche der stromdurchflossene Leiter in die Richtung seines eigenen Feldes, d. h. senkrecht zum Meridian zu stellen sucht. Die Nadel wird unter der Einwirkung dieser beiden Kräfte eine Mittelstellung einnehmen, die um so mehr vom Meridian abweicht, je stärker der Strom ist. Die Messung mit der Tangentenboussole ist umständlich, man benötigt die Kenntnis des magnetischen Erdfeldes, das in der Nähe von Elektromagneten, Dynamomaschinen und Elektromotoren, Starkstromleitungen usw. starken Schwankungen unterliegt, die natürliche Dämpfung ist gering, desgl. die Empfindlichkeit, d. h. die Änderung der Einstellung der Magnetnadel und des Zeigers, wenn sich die Stromstärke um einen bestimmten Betrag ändert.

Bei den alsbald zu besprechenden Spiegelgalvanometern spricht man z. B. von einer Empfindlichkeit von 1.10^{-10} Amp. und will damit sagen, daß bei einer indirekten Ablesung mit Spiegel und Skala, wenn die Skala 1 m vom Spiegel entfernt ist, ein Strom von 1.10^{-10} Amp. einen Ausschlag von 1 mm ergibt. Aus allen diesen Gründen wird die Tangentenbussole kaum anders als zu streng wissenschaftlichen Messungen benutzt, zumal jetzt, wo durch Reichsgesetz die Einheit

der Stromstärke durch die in der Zeiteinheit abgeschiedene Menge Silber bestimmt ist. Das Instrument mußte aber doch an dieser Stelle besprochen werden, da man es durch gewisse Aenderungen zum feinsten Stromreagens ausgebildet hat, welches man besitzt.

Bei den nach diesem Prinzip gebauten Spiegelgalvanometern sind nämlich zur Erhöhung der Empfindlichkeit viel mehr Windungen angeordnet, die möglichst dicht von beiden Seiten den Magneten umschließen, da die Wirkung mit wachsender Entfernung des Stromleiters vom Magneten sehr schnell abnimmt. Zur Dämpfung der Schwingungen des Magneten ist derselbe fast immer von einem Kupferblock umgeben, in welchem bei seiner Bewegung Wirbelströme erzeugt werden. Den Widerstand der Spulen nimmt man zweckmäßig von derselben Größenordnung wie den des äußeren Stromkreises. Um deshalb dasselbe Instrument für die verschiedensten Zwecke benutzen zu können, sind die Spulen auswechselbar angeordnet. Der Vorteil dieser Instrumente liegt in ihrer äußersten Empfindlichkeit, besonders bei künstlicher Schwächung des äußeren Magnetfeldes, welches die Direktionskraft gibt. Mittel zu dessen Schwächung liegen entweder in der Astasierung der Magnete oder auch in deren Umhüllung mit einem Schutzring aus weichem Eisen, wodurch das Feld im Innern des Ringes geschwächt wird. Ein Nachteil liegt in der Veränderlichkeit des Erdfeldes infolge von Erdströmen elektrischer Bahnen, Dynamos, benachbarter Starkstromleitungen usw. Die mit mechanischen Erschütterungen verbundenen Unannehmlichkeiten sind durch die JULIUSsche Aufhängung sehr verringert worden. [1])

2. Weicheiseninstrumente (auch Dreheisen-Instrumente genannt). Bei den Weicheiseninstrumenten wird unter dem Einfluß des elektrischen Stromes ein irgendwie geformtes, bewegliches Stück aus weichem Eisen temporär magnetisiert; es erhält infolge der Wechselwirkung von Stromleitern und Magneten eine Drehbewegung, welche auf einen Zeiger übertragen wird, der sich vor einer Skala bewegt. Je größer der Strom, um so größer ist auch die Magnetisierung und die mechanische Wirkung. Falls als Direktionskraft die Schwerkraft benutzt wird, müssen die Instrumente vertikal aufgestellt werden. Die Apparate sind billig, haben aber verschiedene Nachteile; einmal spielt die magnetische Remanenz eine Rolle, weshalb die Angaben nicht ganz eindeutig sind; sodann ist die Skala in den unteren Partien gedrängt. Fig. 7 zeigt die Ausführung von SIEMENS & HALSKE. Die Eisenscheibe A erhält durch die stromdurchflossene Spule eine Drehbewegung. Als Dämpfung wirkt ein Kolben K, der sich mit geringem Spielraum in einer unten verschlossenen, quadrantförmigen Röhre C bewegt. In Fig. 7 geben die ausgezogenen Linien der Eisenscheibe, des Zeigers und Dämpfers die Gleichgewichtslage im stromlosen Zustande an; die gestrichelten Linien beziehen sich auf die normale Stromstärke.

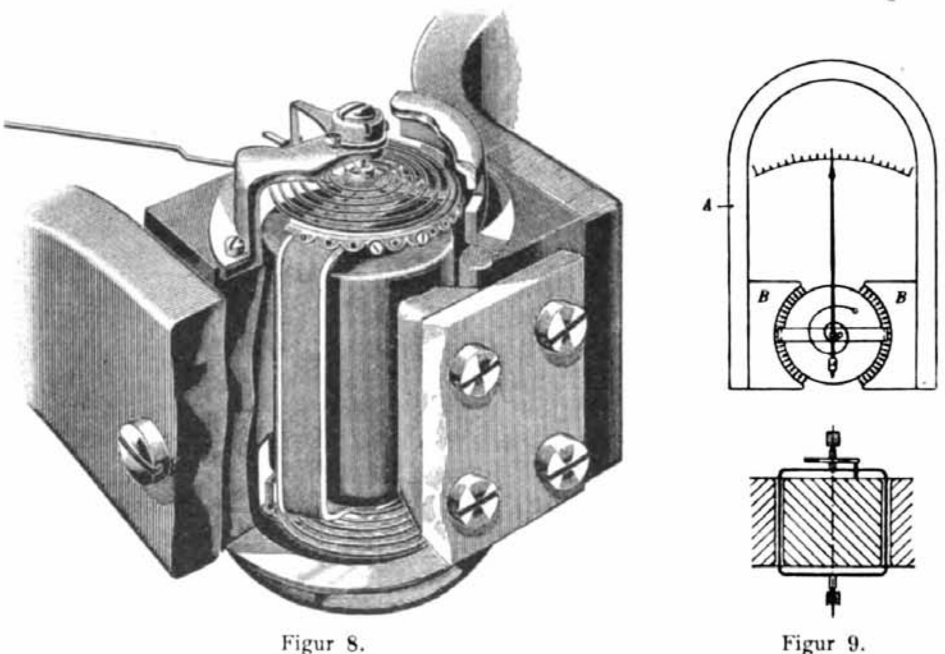


Figur 7.

3. Die Drehspulengalvanometer, früher DEPREZ-D'ARSONVAL- oder auch WESTON-Instrumente genannt, haben die Weicheiseninstrumente überall da fast vollständig verdrängt, wo es sich ausschließlich um Gleichstrommessungen handelt. Es bewegt sich eine stromdurchflossene Spule, die sogenannte Drehspule, in dem Feld eines permanenten Magneten A, dessen Konstanz durch guten magnetischen Schluß gewährleistet ist. Langjährige Untersuchungen haben die zeitliche Konstanz des Magnetismus bei passender vorheriger Behandlung (künstliches Altern) bewiesen. Zur besseren Konzentrierung des Magnetfeldes ist konzentrisch zu den Polschuhen B des Magneten ein Weicheisenzylinder fest angebracht, um den sich koachsial die

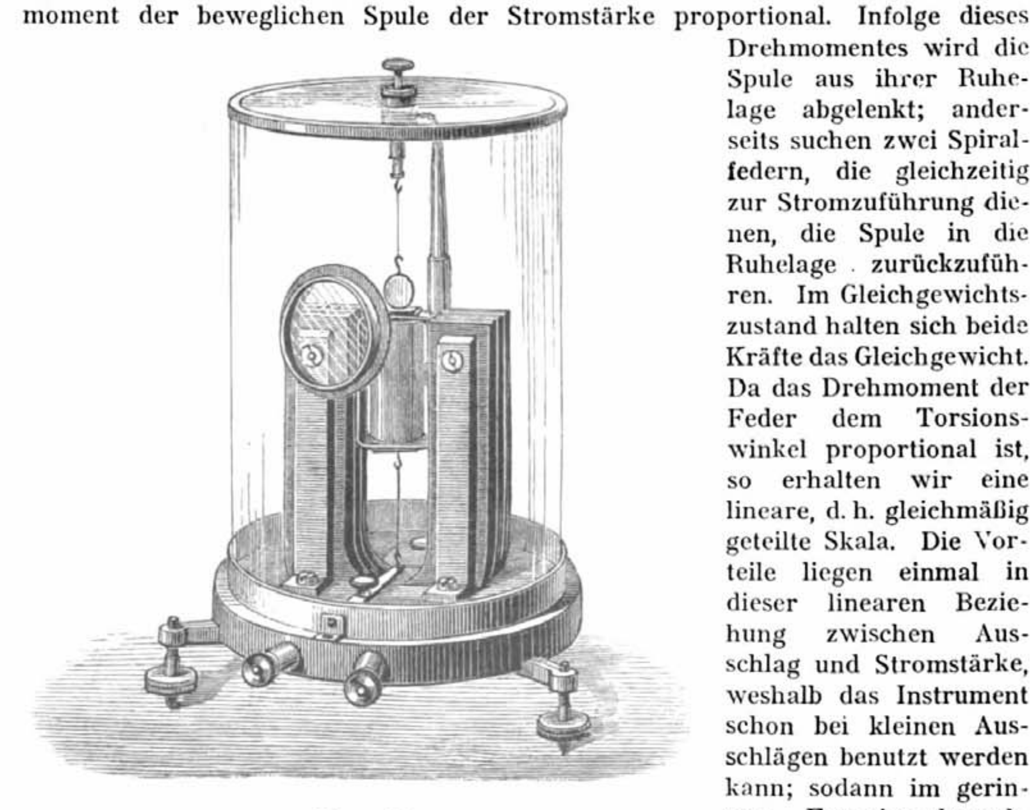
[1]) Z. Instrumentenk. 1896, Sept.

Spule bewegt (Fig. 8 und 9). Das Feld ist radial und homogen in dem Luftraum zwischen Polschuh und Eisenkern. Das elektromagnetische Drehmoment ist der



Figur 8. Figur 9.

magnetischen Feldstärke im Luftspalt und der Stromstärke proportional. Da das Feld annähernd in dem ganzen Luftraum dieselbe Stärke hat, so ist das Drehmoment der beweglichen Spule der Stromstärke proportional. Infolge dieses Drehmomentes wird die Spule aus ihrer Ruhelage abgelenkt; anderseits suchen zwei Spiralfedern, die gleichzeitig zur Stromzuführung dienen, die Spule in die Ruhelage zurückzuführen. Im Gleichgewichtszustand halten sich beide Kräfte das Gleichgewicht. Da das Drehmoment der Feder dem Torsionswinkel proportional ist, so erhalten wir eine lineare, d. h. gleichmäßig geteilte Skala. Die Vorteile liegen einmal in dieser linearen Beziehung zwischen Ausschlag und Stromstärke, weshalb das Instrument schon bei kleinen Ausschlägen benutzt werden kann; sodann im geringen Energieverbrauch,



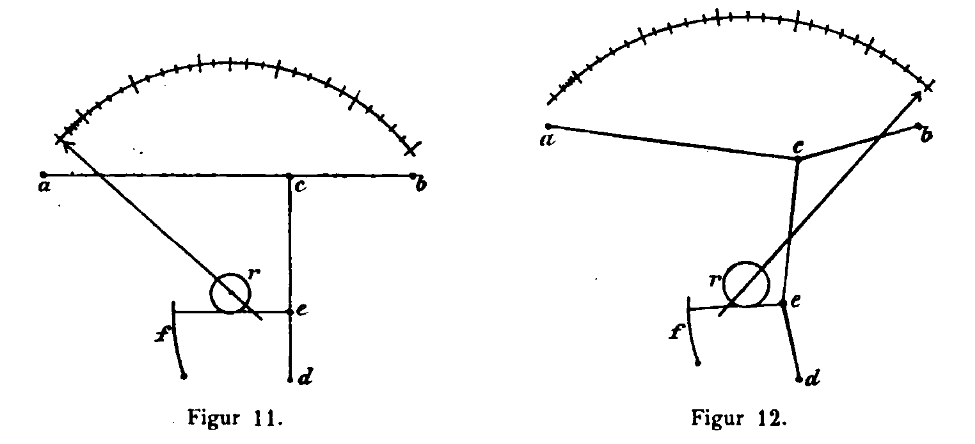
Figur 10.

in der weitgehenden Unabhängigkeit von benachbarten Feldern und in der vorzüglichen Dämpfung. Als Spiegelinstrument (s. Fig. 10) ist der Apparat schon früher bekannt gewesen, und zwar in größerem Maßstab zuerst in der Form, welche Carpentier in Paris nach Angaben von Deprez und D'Arsonval gewählt hat. Der größte Vorteil gegenüber dem entsprechenden Galvanometer mit drehbaren Stahlmagneten liegt in der Unabhängigkeit von fremden Feldern. Die Instrumente sind aber nicht ganz so empfindlich wie die früher besprochenen; ferner muß die Skala geeicht werden. Außerdem ist die natürliche Dämpfung des Instrumentes in der Regel unerwünscht groß, so daß die Spule erst ganz allmählich die Gleichgewichtslage einnimmt. Man schwächt die Dämpfung, indem man in den Stromkreis des Galvanometers einen großen zusätzlichen Widerstand einschaltet, wodurch naturgemäß die Empfindlichkeit des Instrumentes abnimmt.

Das Prinzip der Drehspulengalvanometer findet sich auch bei dem „Saitengalvanometer" von Ader und W. Einthoven, wo die Spule durch eine dünne Metallsaite ersetzt ist, deren seitliche Verschiebung mittels Lupe gemessen wird. Diese Verschiebung ist der Stromstärke direkt proportional. Der Vorteil dieses Apparates liegt in dessen sehr geringer Trägheit, die Einstellung erfolgt fast momentan.[1])

II. Meßinstrumente, welche auf Wärmewirkungen des elektrischen Stromes beruhen.

Bei der weitverbreiteten Anordnung von Hartmann & Braun wird die Verlängerung des stromdurchflossenen Hitzdrahtes auf indirektem Weg gemessen (s. Fig. 11 und 12):



Figur 11. Figur 12.

Der Strom fließt durch den Platin-Iridiumdraht *a b*, senkrecht dazu ist ein Messingdraht *c d* angebracht, von dem seinerseits ein Kokonfaden in *e* abzweigt; dieser geht über eine Rolle *r*, an welcher der Zeiger des Instrumentes befestigt ist, zu einer Feder *f*. Wird der Draht vom Strom durchflossen, so haben wir ungefähr die in Fig. 12 dargestellten, wohl ohne weiteres verständlichen Verhältnisse. Zur Dämpfung dient eine mit der beweglichen Rolle *r* verbundene Aluminiumscheibe, die sich zwischen den Polen eines Stahlmagneten bewegt.

Als Nachteil dieser Instrumente wäre zu erwähnen, daß sich die physikalischen Eigenschaften des Drahtes nach Ueberanstrengung ändern, weshalb die Angaben nicht ganz eindeutig sind, ferner, daß der Energieverbrauch ziemlich hoch und die Skala am Anfang gedrängt ist. Bei übernormalem Strom (Kurzschlüssen) kann die Erwärmung des Drahtes soweit gehen, daß er durchschmilzt, wogegen ver-

[1]) Vgl. Ann. Phys. [4], **12**, 1059 (1903) und Hausrath: Helios 1911, S. 117.

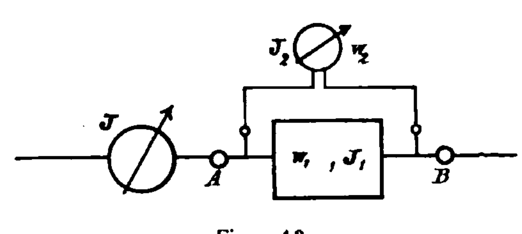
schiedene Schutzmaßregeln (u. a. Sicherungsspindel) getroffen worden sind. Die Stromaufnahme beträgt bei Spannungsmessern ca. 0,2 Amp., die Spannung an den Instrumentenklemmen der Hitzdrahtstrommesser bei vollem Ausschlag etwa 0,2 Volt. Andererseits ist das Instrument von fremden Feldern vollständig unabhängig und ohne weiteres für Gleich- und Wechselstrom brauchbar; außerdem hat es wegen seiner Trägheit einen ruhigen Stand auch bei schwankender Stromstärke.

c) Messungen stärkerer Ströme.

Die beschriebenen Instrumente eignen sich zum großen Teil nur zur Messung schwacher Ströme. Bei Drehspulen- und Hitzdrahtinstrumenten handelt es sich um solche von höchstens wenigen Zehnteln Ampere. Will man größere Ströme hiermit messen, so benutzt man Nebenschlüsse, früher oft Shunts, auch Wehre genannt, welche einen sehr geringen Widerstand W_1 im Verhältnis zum Instrumentenwiderstand W_2 haben. Nach den Gesetzen von Ohm und Kirchhoff ist

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{W_1}{W_2} \text{ und } J = J_1 + J_2$$

(Fig. 13). Im allgemeinen ist das Instrument nach der Größe des Gesamtstromes J geeicht. Als besonderer Vorteil dieser Anordnung bei Schalttafeln ist zu erwähnen, daß man die dicken Kabel nicht bis ans Instrument zu führen braucht, wodurch auch die Beeinflussung durch die starken Felder verschwindet, welche von den stromdurchflossenen Leitern großer Intensität herrühren. Für Laboratoriumszwecke ist es oft empfehlenswert, zu einem Strommesser eine große Anzahl verschieden bemessener Nebenschlüsse zu benutzen, so daß man mit einem einzigen Instrument über einen sehr großen Meßbereich verfügt. Die Nebenschlüsse müssen derart beschaffen sein, daß sie den Normalstrom durchlassen, ohne eine zu starke Temperaturerhöhung zu erfahren, oder den eigenen Widerstand zu ändern; dafür muß auch der Temperaturkoeffizient des eigentlichen Strommessers möglichst gering sein. Nun ist man bei vielen Instrumenten, z. B. den Drehspuleninstrumenten, gezwungen, für die stromdurchflossene Spule Kupfer zu nehmen; Kupfer hat aber einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten; deshalb muß man der Spule einen Widerstand vorschalten, der einen möglichst geringen Temperaturkoeffizienten hat, und der mindestens vier- bis fünfmal so groß als der Kupferwiderstand ist. Hierzu nimmt man zweckmäßig Kupferlegierungen, in erster Linie Manganin (S. 5). Bei dieser indirekten Strommessung mißt man eigentlich gar nicht mehr den Strom J, sondern die Spannung an den Klemmen AB eines bekannten Abzweigwiderstandes W_1. Wir haben es also mit einem Instrument zu tun, das wir im nächsten Abschnitt eingehend erläutern werden. Bei den Drehspulen-Strommessern mit Nebenschluß beträgt diese Spannung bei vollem Ausschlag etwa 30 bis 60 Millivolt, daher oft die Bezeichnung „Millivoltmeter"; der Widerstand der Drehspule nebst Vorschaltwiderstand und Zuleitungsdrähten ist meist genau auf 1 oder 2 oder 10 Ω abgeglichen.



Figur 13.

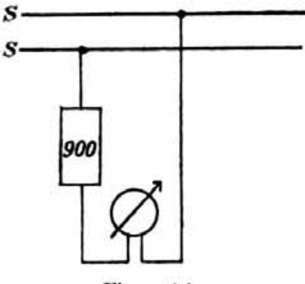
d) Messung von Spannungen.

Spannungen werden fast allgemein dadurch gemessen, daß man wie in Abb. 13 den Strom J_2 mißt, der infolge der Potentialdifferenz E zwischen A und B durch den Strommesser vom Widerstand W_2 hindurchgeht. So mißt jeder Strommesser

die Spannung zwischen seinen Klemmen, vorausgesetzt, daß sein Widerstand konstant ist. Der einzige Unterschied zwischen der Einrichtung eines Spannungs- und eines Strommessers besteht darin, daß, wenn ein Instrument als Spannungsmesser benutzt wird, die Skala unmittelbar diese Potentialdifferenz E in Volt anzeigt. Nach dem OHMschen Gesetz ist nämlich

$$J_2 = \frac{E}{W_2};$$

ist W_2, der Widerstand des Instruments, gegeben, so gehört, wie schon oben betont, zu jedem das Instrument durchfließenden Strom J_2 eine gewisse Spannung E an den Klemmen. Man kann also die Apparate genau so gut nach Volt wie nach Ampere eichen.

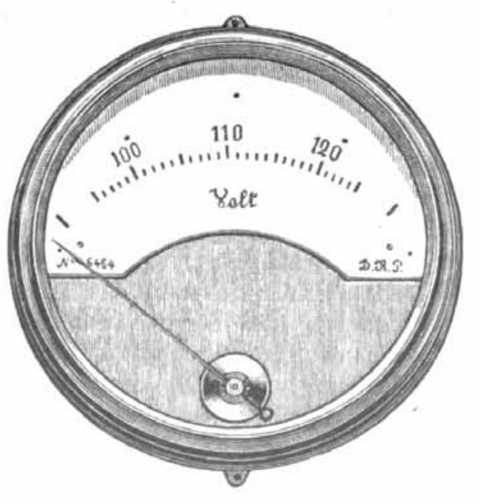


Figur 14.

Will man höhere Spannungen messen, so muß man entsprechend den Widerstand des Instrumentes vergrößern oder einen Vorschaltwiderstand benutzen. So möge in Fig. 14 die Spannung zwischen den Sammelschienen $S\,S$ 100 Volt betragen; der Spannungsmesser von 100 Ohm Eigenwiderstand zeige aber nur 10 Volt. Die Messung ist ohne weiteres zu erledigen, wenn ein Widerstand von 900 Ohm vorgeschaltet wird. Die Angaben des Instrumentes sind in diesem Fall mit 10 zu multiplizieren. Bei den modernen Drehspulen-Instrumenten beträgt der Widerstand des Instrumentes pro Volt oft genau 100 Ohm, so daß bei einem Instrument für 150 Volt der Instrumenten- und Vorschaltwiderstand zusammen $150 \times 100 = 15\,000\ \Omega$ sein würde.

Will man für ein bestimmets Intervall über eine größere Meßgenauigkeit verfügen, so gibt man der Feder eine Vorspannung, bzw. man unterdrückt den Nullpunkt (Fig. 15); die Kontrolle des Nullpunktes ist allerdings unmöglich. Ist die zu messende Spannung E und der Widerstand des Voltmeters einschließlich Vorschaltwiderstand W, so ist nach dem JOULEschen Gesetz der Leistungsverbrauch des Instrumentes $\frac{E^2}{W}$; d. h. man gibt den Spannungsmessern einen großen Widerstand, um einen geringen Energieverbrauch zu erhalten.

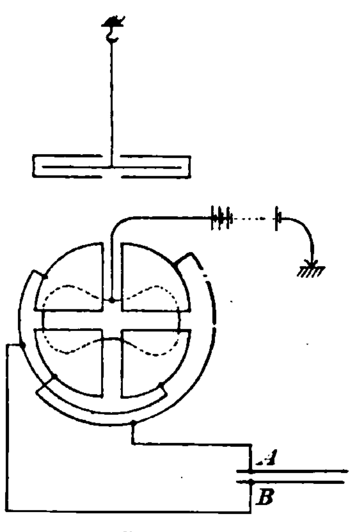
Genau so wie bei Starkstrominstrumenten der Nebenschluß oft nicht mit eingebaut ist, verhält es sich mit dem Vorschaltwiderstand der Spannungsmesser. Für höhere Spannungen von etlichen 100 Volt an werden sie fast stets gesondert geliefert. Durch Vorschalten von größeren und kleineren Widerständen vor das Instrument kann man wie bei den Strommessern verschiedene Meßbereiche herstellen. Bei Drehspulenspannungsmessern rechnet man mit einem Widerstand, der in der Gegend von 100 Ohm für 1 Volt liegt; bei einem Spannungsmesser für 200 Volt würde daher der Widerstand $100 \times 200 = 20\,000$ Ohm betragen.



Figur 15.

Als eine Klasse von Spannungsmessern für sich sind die Elektrometer zu betrachten. Das Kapillarelektrometer wird eingehend an späterer Stelle behandelt. Beim Quadrantelektrometer (Fig. 16) von W. THOMSON (Lord KELVIN)

wird eine bewegliche metallische Scheibe mittels einer kleinen Batterie, deren anderer Pol geerdet ist, auf ein hohes Potential gebracht. Die zwei Quadrantenpaare werden unmittelbar mit den Punkten A und B verbunden, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll. Falls diese Spannung gering ist im Verhältnis zur Spannung der Nadel gegen Erde, so ist der Ausschlag der Nadel direkt proportional dieser Potentialdifferenz AB. Sollen höhere Spannungen gemessen werden, so benutzt man eine andere Schaltung. Auf die Vorsichtsmaßregeln beim Arbeiten mit dem Elektrometer soll hier nicht näher eingegangen werden.[1]) Die erstmalige Einstellung des Instrumentes ist nicht ganz einfach, von kriechenden Ladungen der Isolationsteile muß man auch frei sein. Als Hauptunterschied von den früheren Methoden muß hervorgehoben werden, daß hier, abgesehen von dem Moment der Ladung der Quadranten nach dem Einschalten, bei guter Isolation kein Dauerstrom entnommen wird, während bei den früheren Instrumenten der Ausschlag eine Folge des den Apparat durchfließenden Stromes war. Die Elektrometer eignen sich also in gewissen Fällen vorzüglich zur Vergleichung und Messung von elektromotorischen Kräften. Denn da kein Strom entnommen wird, fällt auch der OHMsche Spannungsabfall in der Stromquelle selbst fort; man wird daher die Elektrometer da am besten benutzen, wo die Stromquelle gegen Stromentnahme sehr empfindlich ist.



Figur 16.

Die zweite Methode, unmittelbar eine EMK zu messen, besteht in der Kompensation, deren Prinzip zuerst von POGGENDORFF angegeben wurde und im folgenden besteht: In einem homogenen Meßdraht AB von konstantem Querschnitt (Fig. 2, S. 8) fließt Strom von der Stromquelle E und erzeugt ein Spannungsgefälle, welches größer sein muß als die zu untersuchende EMK. Zweigt man zwischen A und dem Gleichkontakt C einen Zweigstrom $ADGC$ ab und schaltet diesem die zu messende EMK entgegen, so bleibt ein in diesen Zweigstromkreis als Nullinstrument eingeschaltetes Galvanometer G stromlos, wenn der Spannungsabfall von A bis C in AB gerade der entgegengeschalteten EMK gleich ist, sie kompensiert. Herrscht zwischen A und B eine etwa durch ein Voltmeter gemessene Spannung e, so ergibt sich diejenige e_1 zwischen A und C nach $e : e_1 = AB : AC$, und e_1 = EMK. Andererseits kann man zunächst für ein Normalelement und dann für die gesuchte EMK die kompensierende Spannung suchen; die EMK der beiden Elemente verhalten sich dann offenbar wie die Drahtlängen, zwischen denen die sie kompensierenden Spannungen abgezweigt wurden.

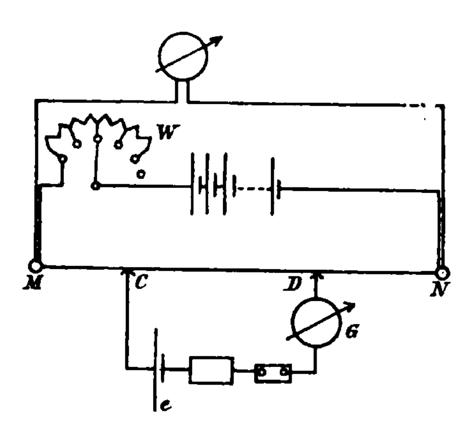
Diese Methode ist aus dem Grunde so wichtig, weil die Eichung von Strom- und Spannungsmessern allgemein hiernach vorgenommen wird. Es sind sehr sinnreiche Apparate gebaut worden, welche es gestatten, in kurzer Zeit die gesuchte Größe mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Solche sog. Kompensationsapparate sind von OTTO WOLFF-Berlin, HARTMANN & BRAUN-Frankfurt, WESTON, NADIR, SIEMENS & HALSKE - Berlin u. a. auf den Markt gekommen. Wir werden uns hier darauf beschränken, die Hauptschaltungen an der Hand der einfachsten Anordnungen zu besprechen, bei denen das Kompensationsverfahren zur Eichung von Meßinstrumenten dient.

[1]) W. HALLWACHS, Ann. Phys. [3] 55, 170. (1895); ORLICH, Elektrotechn. Z. 1909, S. 435; wegen einer anderen Form des Elektrometers s. F. DOLEZALEK, Binantenelektrometer. Ann. Phys. [4], 26, 312 (1908).

e) Eichung von Meßinstrumenten.

1. Eichung von Spannungsmessern (Fig. 17). Eine Batterie wird über einen Regulierwiderstand W mit einem Meßdraht MN verbunden, von dessen Enden der zu untersuchende Spannungsmesser abgezweigt ist. Andererseits wird ein zweiter Stromkreis durch ein Normalelement e, einen Vorschaltwiderstand zur Begrenzung und Regulierung der Stromstärke im Abzweigkreis vor der genauen Abgleichung, ein Galvanometer G und zwei verschiebbare Punkte C und D des Meßdrahtes gebildet. Ist die Spannung E_{CD} zwischen C und D gleich der EMK des Elementes e, so fließt durch das Galvanometer G kein Strom. Also $E_{CD} = e$; nun ist

$$\frac{E_{CD}}{E_{MN}} = \frac{W_{CD}}{W_{MN}} \text{ oder } E_{MN} = e \cdot \frac{W_{MN}}{W_{CD}}.$$

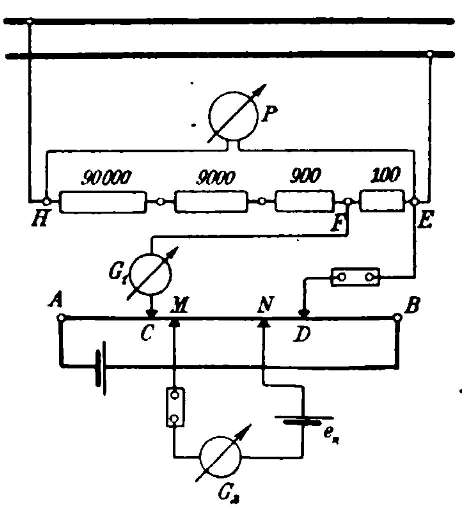


Figur 17.

Wenn also e, W_{MN} und W_{CD} bekannt sind, so läßt sich hieraus die Spannung E_{MN} zwischen M und N bestimmen. Durch Variieren von W wird die Spannung E_{MN} geändert und das Instrument geeicht.

Da ein gradlinig ausgespannter Meßdraht von 1 m Länge nur einen Widerstand von wenigen Ω besitzt, darf man an dessen Enden nur eine geringe Spannung von etwa 1—2 Volt anlegen. Zur Messung höherer Spannungen und zur Erzielung einer größeren Meßgenauigkeit ist in der Technik der Meßdraht meist durch einen Satz von genau abgeglichenen Widerständen im Gesamtbetrag von Tausenden von Ohm (oft genau 15 000 Ω) ersetzt. Am Meßprinzip wird jedoch hierdurch nichts geändert.

Sollen Spannungsmesser für höhere Spannungen von ca. 20 bis 200 Volt geeicht werden, wie sie z. B. bei Bäderreihen vorkommen, so ist es nicht zulässig, die Gesamtspannung an den Kompensationsapparat anzulegen. In Figur 18 ist eine modifizierte Schaltung angegeben. Nach Bedarf sind verschiedene (in Fig. 18 vier), nach dem dekatischen System abgestufte Widerstände in Reihe geschaltet und von der zu messenden Gesamtspannung P abgezweigt, an die auch der zu untersuchende Spannungsmesser angeschlossen ist. Parallel zum niedrigsten Widerstand $W_{EF} = 100$ Ohm ist der eigentliche Kompensationsapparat mit einer unabhängigen Stromquelle geschaltet. Man macht durch Verschieben der zwei Schleifkontakte auf dem Meßdraht $E_{CD} = E_{FE}$, was man an der Stromlosigkeit des Galvanometers G_1 erkennt; ferner bestimmt man M und N derart, daß $e_n = E_{MN}$ (e_n = EMK des Normalelementes). Es ist

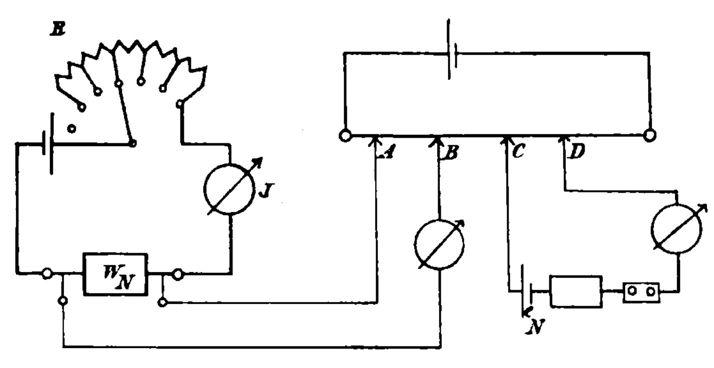


Figur 18.

dann $E_{FE} = E_{MN} \cdot \frac{W_{CD}}{W_{MN}}$ und da in dem in Fig. 18 angenommenen Fall $E_{HE} = 1000 \cdot E_{FE}$, so ergibt sich die gesuchte Spannung $E_{HE} = 1000\, e_n \cdot \frac{W_{CD}}{W_{MN}}$.

Bei allen Messungen mit Normalelementen ist darauf zu achten, daß sie nicht überanstrengt werden, weshalb man stets zuerst mit dem in der Fig. 17 angedeuteten Vorschaltwiderstand arbeitet, welcher kurz geschlossen wird, sobald die richtige Nullage gefunden ist.

2. Eichung von Strommessern (Fig. 19). Der Strommesser für J wird mit einem Regulierwiderstand R, einem Element und dem Normalwiderstand W_N in einen Stromkreis geschaltet; von den Klemmen des Normalwiderstandes geht man über ein Galvanometer zu zwei Punkten A und B eines Meßdrahtes. Dieser



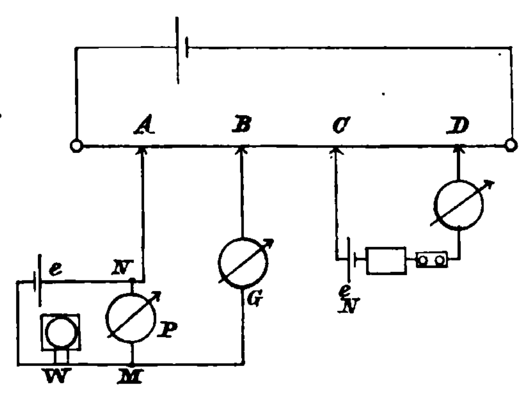
Figur 19.

ist in einen anderen Stromkreis eingeschaltet. Wenn man den Schleifkontakt A oder B oder beide so verschiebt, daß der Ausschlag am Galvanometer verschwindet, dann ist die Spannung zwischen A und B gleich der Spannung an den Klemmen von W_n. Diese letzte Spannung ist aber gleich $J \cdot W_n$; wir erhalten also: $E_n = J \cdot W_n = E_{AB}$; E_N bedeutet hierbei die Spannung am Normalwiderstand, J den durch diesen Stromkreis fließenden Strom; also $J = \frac{E_{AB}}{W_N}$; die Spannung zwischen AB wird dadurch ermittelt, daß man ein Normalelement von bekannter EMK $= e_N$ an den Meßdraht anlegt und so lange die Schleifkontakte C und D verschiebt, bis der Ausschlag am Galvanometer verschwindet; da beide Operationen nacheinander auf demselben Meßdraht ausgeführt werden, dient natürlich hierzu dasselbe Galvanometer; dann ist $E_{CD} = e_N$, aber

$$\frac{E_{AB}}{E_{CD}} = \frac{W_{AB}}{W_{CD}} \quad \text{oder} \quad E_{AB} = e_N \cdot \frac{W_{AB}}{W_{CD}} = J \cdot W_N,$$

woraus J zu ermitteln ist.

Nach diesem Prinzip kann auch die Messung geringer Spannungen — etwa unten 2 Volt — erfolgen. In Fig. 20 bedeutet e eine Hilfs-EMK, W einen in weiten Grenzen veränderlichen Regulierwiderstand, P den zu eichenden Spannungsmesser. Verbinde die Klemmen M und N des Spannungsmessers P unter Zwischenschaltung des Galvanometers G mit A und B und ändere die Stellung der Schleifkontakte A und B so lange, bis das Galvanometer G keinen Strom anzeigt; dann ist $E_{MN} = E_{AB}$; die Spannung zwischen A und B wird wie oben mit Hilfe des Normalelementes e_N bestimmt.



Figur 20.

Durch Aenderung von W kann jede beliebige Spannung an den Klemmen

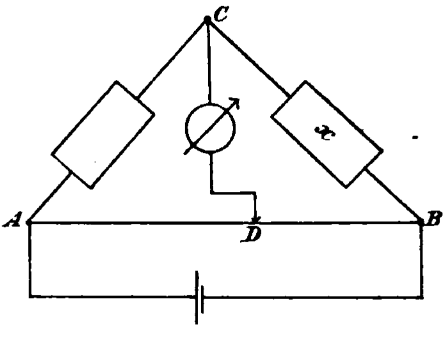
M und N des Spannungsmessers hergestellt und dadurch das Instrument geeicht werden.

Zu bemerken wäre noch, daß bei den meisten technischen Ausführungen der Meßdraht durch einen Spulenwiderstand ersetzt ist, wodurch am Prinzip nichts geändert wird.

f) Messung von Widerständen.

I. Widerstandsmessung von festen Körpern.

1. Mit der WHEATSTONEschen Brückenanordnung (Fig. 21). Man bilde zwei parallele Stromkreise: einmal einen bekannten Widerstand ADB, häufig in Gestalt eines Meßdrahtes, sodann ebenfall seinen bekannten, veränderlichen Widerstand AC und den unbekannten Widerstand x hintereinander. Verbinde den Punkt C und D durch ein Galvanometer, verschiebe den Schleifkontakt D auf AB und ändere den Widerstand AC so lange, bis das Galvanometer in der Brücke zwischen C und D nicht mehr ausschlägt; der Strom in CD ist dann Null, und C und D sind auf demselben Potential. Es ist dann auch der Strom in AD gleich dem Strom in DB und der Strom in AC gleich dem Strom CB, also



Figur 21.

$$\frac{E_{AD}}{E_{DB}} = \frac{W_{AD}}{W_{DB}}; \quad \frac{E_{AC}}{E_{CB}} = \frac{W_{AC}}{W_{CB}}.$$

Es sind aber $E_{AD} = E_{AC}$ und $E_{DB} = E_{CB}$, da C und D dasselbe Potential haben; also ist auch $\frac{W_{AD}}{W_{DB}} = \frac{W_{AC}}{W_{CB}}$; da sich ferner in einem homogenen Drahte die Widerstände wie die Längen l verhalten, so ist endlich: $\frac{W_{AC}}{x} = \frac{l_{AD}}{l_{BD}}$.

Nach diesem Prinzip sind auch transportable Apparate, sogen. Montagemeßbrücken, gebaut worden. Die kleine Batterie in Gestalt von Trockenelementen ist meist in den Apparaten enthalten, der Meßdraht durch zwei Gruppen von Widerständen von je 1, 10, 100 Ohm ersetzt.

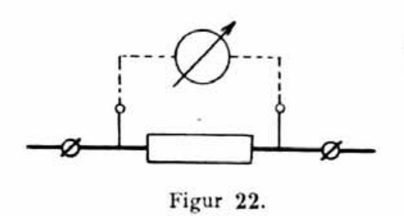
Bei ganz kleinen Widerständen muß man die Methode wegen des Widerstandes der Zuführungsdrähte und der Klemmenanschlüsse etwas abändern. Einfacher kommt man hierbei zum Ziel, wenn man eine der zwei folgenden Methoden anwendet:

2. Vergleich mit einem bekannten Widerstand. Man bringt den bekannten und den unbekannten Widerstand in einen Stromkreis und legt einen geeigneten Spannungsmesser, dessen Widerstand sehr groß sein muß im Vergleich zu den zu untersuchenden Widerständen, einmal an die Klemmen des bekannten, sodann an die des unbekannten Widerstandes. Die beiden Widerstände verhalten sich wie die an den Klemmen beobachteten Spannungen.

3. Widerstandsmessung durch Strom- und Spannungsmessung. Hier wird durch einen Strommesser die Stromstärke bestimmt, die durch den fraglichen Widerstand hindurchgeht, und zugleich die Spannung an dessen Klemmen gemessen; der Widerstand ist nach dem OHMschen Gesetze gleich $\frac{\text{Spannung}}{\text{Stromstärke}}$.

Uebergangswiderstände: Um bei der Messung von kleinen Widerständen von etwa 1 Ω abwärts von dem Klemmenwiderstand unabhängig zu sein, legt man bei dem Verfahren (2) und (3) den Spannungsmesser oder das Galvanometer nach Fig. 22 an besondere Abzweigklemmen, ähnlich wie es bei der

indirekten Strommesssung nach Fig. 13 geschieht. Da der Widerstand des Spannungsmessers meist sehr groß ist, etwa von 100 Ω aufwärts, so ist der Strom im Abzweigkreis sehr gering; da ferner der Widerstand an den Abzweigklemmen nur etwa 1/10 bis 1/1000 Ω beträgt, so ist der zusätzliche Spannungsabfall an diesen Klemmen und damit die Korrektur wegen des Übergangswiderstandes an diesen Klemmen zu vernachlässigen. Mißt man dagegen den Widerstand nach Verfahren (1) oder nach)2) oder (3) ohne Benutzung besonderer Abzweigklemmen, so erhält man den gesuchten Widerstand einschließlich der veränderlichen und unbekannten Uebergangswiderstände.



Figur 22.

Die Verfahren (2) und (3) eignen sich zu Widerstandsmessungen während des Betriebes, wenn an den betreffenden Stellen keine EMK vorhanden sind.

Bei sämtlichen Widerstandsmessungen ist die Temperatur des zu untersuchenden Körpers anzugeben, da der Temperaturkoeffizient der meisten Metalle in der Gegend von 0,4% liegt (S. 3), bei Temperaturschwankungen von 10° der Widerstand sich also um etwa 4% ändert.

II. Widerstand von Elektrolyten.

Hier lassen sich wegen der durch den Stromdurchgang erzeugten Polarisation der Elektroden die früheren Verfahren nicht mehr ohne weiteres anwenden. Die Schwierigkeit läßt sich durch eine Abänderung der Brückenmethode aufheben, worauf später näher einzugehen ist.

III. Meßwiderstände.

Um die Möglichkeit zu haben, auf einfache Weise die verschiedensten Widerstände herzustellen, vereinigt man eine größere Anzahl von Vielfachen der Widerstandseinheit zu einem Apparat, der früher allgemein als Rheostat bezeichnet wurde. Die Gruppierung erfolgt in der Regel wie bei einem Gewichtssatz, etwa 1, 2, 2, 5, 10, 20, 20, 50 Ohm usw., so daß jede Zwischenstufe zwischen 1 Ohm und der Summe der Teilwiderstände hergestellt werden kann. Daneben sind auch Dekadenwiderstände gebräuchlich, welche vielfach als Kurbelwiderstände gebaut werden; hier sind z. B. 10 × 1 Ohm, 10 × 10 Ohm usw. vorhanden. Letztere Widerstände haben u. a. den Vorteil einfacherer Ablesung.

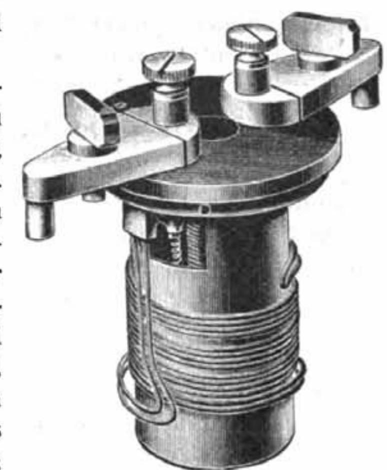


Figur 23.

Als Reichsanstaltwiderstände (Fig. 23) kommen ferner nach dem dekadischen System abgestufte Widerstände in den Handel, wie sie zuerst von der Reichsanstalt konstruiert wurden und auch auf Wunsch von ihr geprüft werden. Sie sind sehr konstant, von der Temperatur in weiten Grenzen so gut wie unabhängig, zeigen geringe thermoelektrische Kräfte an den Lötstellen und werden wenig oxydiert. Man erkennt in Fig. 23 deutlich die zwei Anschlußklemmen für jeden Pol. Das eine Klemmenpaar ist für die Stromzuführung, das andere für die Abzweigung bestimmt.

Will man sich selbst Meßwiderstände herstellen, so kann man sie entweder bifilar[1]) (Fig. 24) rollen oder nach FEUSSNER unifilar auf eine dünne Mikanitplatte aufwickeln; letztere Anordnung hat den Vorteil einer besseren Wärmeabfuhr. Als Drahtmaterial hat sich Manganin gut bewährt.

Mehr zu Belastungszwecken als zum Zweck genauer Messungen wickelt man den Draht zu Spiralen auf und trifft eine derartige Anordnung, daß die umgebende Luft möglichst gut kühlen kann. Eine solidere Ausführung erhält man beim Aufwickeln des Drahtes auf einen mit Rillen versehenen, innen hohlen Porzellanzylinder, welcher der Ventilation halber ebenfalls senkrecht aufzustellen ist. Wird der Zylinder in ein Wasserbad getaucht, und ist die Wasserzirkulation genügend, so können weit beträchtlichere Energiemengen darin vertilgt werden, ohne daß ein Durchschmelzen des Drahtes zu befürchten wäre; allerdings werden die Drähte infolge der elektrolytischen Leitung durch das Wasser allmählich angefressen, weshalb die Widerstände bei höheren Spannungen zur Kühlung zweckmäßig in eine nichtleitende Flüssigkeit (Oel) eingetaucht werden.



Figur 24.

Für Belastungszwecke haben sich auch seit vielen Jahren die Drahtgewebewiderstände von SCHNIEWINDT (Neuenrade in Westfalen) bestens bewährt. Sie bestehen aus einem zickzackförmig hin- und hergeführten Draht, der durch eine Asbestschnur gehalten wird. Für noch stärkere Ströme benutzt man Metallbänder, breite Metallbleche und Metalldrahtgewebe, die vielfach mit Quer- oder Längswellung versehen sind.

g) Leistungszeiger und -zähler.

Die elektrische Leistung, welche in irgendeinem Apparat, seien es Glühlampen, Akkumulatoren, Elektromotoren, elektrolytische Zellen, verbraucht wird, ist gegeben durch das Produkt: Nutzstrom × Spannung an den Klemmen des Apparates.

Die Leistung kann auch direkt durch eine einzige Messung mittels eines sogen. Wattmeters oder Leistungsmessers gemessen werden; diese Instrumente haben sich in der Gleichstromtechnik nicht eingebürgert. Dagegen spielen die von den Leistungszeigern abgeleiteten Apparate, die Zähler der elektrischen Arbeit — oft Wattstundenzähler genannt — eine sehr wichtige Rolle. Auf die verschiedenen Systeme soll hier nicht näher eingegangen werden. Daneben gibt es andere Zähler, sogen. Amperestunden- oder Coulombzähler, welche nicht die entnommene Arbeit, sondern nur die Elektrizitätsmenge in Coulomb messen, ähnlich wie die weiter unten zu beschreibenden Coulometer (Voltameter).

6. Die Erzeugung des elektrischen Gleichstromes[2]).

(Bearbeitet von Professor Dr. G. BRION.)

Zur Erzeugung des elektrischen Stromes kommen im wesentlichen die galvanischen Elemente, die Thermosäulen und die Dynamomaschi-

---

[1]) Bei der bifilaren Wicklung knickt man den isolierten Draht in der Mitte, legt ihn zu einem doppelten Draht zusammen und wickelt ihn mit der Mitte anfangend so auf, daß stets beide Drähte nebeneinander zu liegen kommen.

[2]) Literatur (von der Spezialfachliteratur soll ganz abgesehen werden): S. THOMPSON, Die Dynamomaschinen, 2 Bände, 6. Aufl. 1900; breite, leicht faßliche und eingehende Be-

n e n in Betracht. Von den galvanischen Elementen — sowohl den Primärelementen wie den Akkumulatoren — wird an anderer Stelle ausführlicher gesprochen.

Früher waren in chemischen Laboratorien die Thermosäulen sehr verbreitet[1]). Infolge immer stärkeren Hervortretens der B l e i - A k k u m u l a t o r e n haben sie an Bedeutung sehr verloren.

a) Das Grundprinzip der Dynamomaschinen.

In den meisten Fällen, wo man stärkere Ströme von annähernd konstanter Spannung braucht, werden D y n a m o m a s c h i n e n benutzt.

Das G r u n d p r i n z i p ist folgendes: Bewegt sich ein metallischer Leiter von der Länge l cm in einem magnetischen Felde von der Stärke $\mathfrak{H}$ mit der Geschwindigkeit $v\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, so daß Leiter, Feld- und Bewegungsrichtung rechtwinklig zueinander stehen, so wird im Leiter eine EMK induziert: $E = l \cdot v\,\mathfrak{H} \times 10^{-8}$ Volt. Falls der Leiter sich nicht senkrecht zur Ebene bewegt, die durch die Richtung des Leiters und des Feldes gegeben ist, so kommt für die Erzeugung der EMK nur die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu dieser Ebene in Betracht.

Die Richtung der EMK, als welche diejenige des von ihr erzeugten positiven Stromes verstanden ist, hängt von der Bewegungs- und von der Feldrichtung ab, derartig, daß sie umgekehrt wird, wenn eine der beiden Größen ihr Vorzeichen ändert.

Man kann statt eines einzelnen Leiters eine geschlossene Stromschleife betrachten; das Induktionsgesetz formuliert sich in diesem Falle folgendermaßen:

Die in einem geschlossenen Stromkreis induzierte, momentane EMK ist gleich der Windungszahl N des Stromkreises, multipliziert mit der in der Zeiteinheit erfolgten Aenderung $\frac{d\Phi}{dt}$ des von der Schleife umschlungenen Kraftflusses Ω, mathematisch ausgedrückt ist $E = N \cdot \frac{d\Phi}{dt}$. Schaut man in der Richtung des magnetischen Feldes auf die Schleife, so entsteht eine EMK im Sinne des Uhrzeigers, wenn bei der Bewegung eine Verminderung des Kraftflusses, gegen den Sinn des Uhrzeigers, wenn eine Vermehrung des Kraftflusses auftritt. Letztere Darstellung erfordert eine Erklärung des Wortes Kraftfluß. Ein magnetisches Feld kann, wie oben (S. 14) gesagt, durch Kraftlinien dargestellt werden; die Stärke $\mathfrak{H}$ des Feldes wird — sobald wir vom Eisen selbst absehen — an jeder Stelle durch die Anzahl der Kraftlinien auf das Quadratzentimeter, die Richtung des Feldes durch die Richtung der Kraftlinien gekennzeichnet. Als Kraftfluß bezeichnet man die Gesamtzahl der durch eine Fläche hindurchgehenden Kraftlinien. Mathematisch ausgedrückt ist der Kraftfluß gleich einer Kraftliniendichte multipliziert mit einer Fläche. Die Einheit der Feldstärke wird durch eine Kraftlinie auf ein Quadratzentimeter dargestellt.

Beide Anschauungen, sowohl die von der Bewegung von Leitern im Magnetfelde wie die von der Änderung des Gesamtkraftflusses, sind gleichwertig und lassen sich vorteilhaft auf die Betrachtung der Vorgänge in Dynamomaschinen anwenden; bald eignet sich die eine, bald die andere Vorstellung besser.

---

schreibung. G. KAPP, Die Dynamomaschinen, 4. Aufl. 1903, H. GÖRGES, Grundzüge der Elektrotechnik, Engelmann, Leipzig 1913.

Das Gesamtgebiet vom elementar-physikalischen Standpunkte aus behandelt in äußerst klarer Weise L. GRAETZ, Die Elektrizität und ihre Anwendungen, 16. Aufl. 1912.

Aus der großen Masse der in letzter Zeit stark angewachsenen mehr populären Literatur seien genannt:

E. STÖCKHARDT, Elektrotechnik, 2. Aufl. Veit & Comp., Leipzig 1908.

KOSACK, Starkstromanlagen, 5. Aufl. 1921.

[1]) Vgl. die früheren Auflagen dieses Buches.

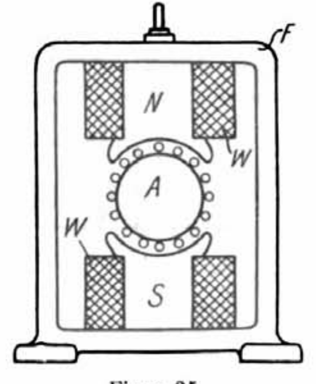
Zur Erzeugung einer großen EMK braucht man also ein starkes Feld, eine große Geschwindigkeit und einen langen Leiter, bzw. eine große Anzahl hintereinander geschalteter Leiter. Um ein Bild von der Größenordnung der dabei in Frage kommenden Beträge zu geben, sei erwähnt, daß $\mathfrak{H}$ in der Gegend von 5000 bis 10 000 liegt, während die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus rund 0,2 beträgt, die Umfangsgeschwindigkeit bei mittelgroßen Maschinen 15 bis $20 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$, oft sogar mehr, und l, die wirksame Länge des Leiters, zwischen 5 und 50 cm. Bei Dynamos, welche durch Dampfturbinen angetrieben werden, wird man inbezug auf v und l noch erheblich höhere Werte finden, z. B. für $v = 100 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$ und für l 80 bis 100 cm.

Die Anzahl der hintereinander geschalteten Drähte schwankt je nach der erforderlichen Spannung der Größenordnung nach, weshalb nähere Angaben nicht angebracht sind.

Die von dieser EMK erzeugte Stromstärke hängt nach dem Ohmschen Gesetz von der im Kreise herrschenden Gegen-EMK E und dem Gesamtwiderstand W ab: $J = \frac{\text{EMK} - E}{W}$. Andererseits ist die maximale Stromstärke, welche eine Maschine zu liefern vermag, bedingt durch den Spannungsabfall in der Maschine selbst infolge ihres Ohmschen Widerstandes, durch die Erwärmung des Ankers [1]) und das Funken an den Bürsten, wovon später die Rede sein wird.

b) Allgemeine Anordnung der Dynamomaschine.

Zur Erzeugung eines starken Magnetfeldes benutzt man ausschließlich Elektromagnete, d. h. Eisenkörper, welche durch eine sie umgebende, stromführende Wicklung zu sehr kräftigen temporären Magneten werden. Um das magnetische Feld möglichst dahin zu konzentrieren, wo man es hin haben will, wo die Ankerdrähte zur Erzeugung der gewünschten EMKK sich bewegen, hat man ihm gewisse Formen gegeben. So zeigt Fig. 25 das schematische Bild einer modernen zweipoligen Form, wie sie von vielen Firmen gebaut wird. Hierin bedeuten N und S die Pole des Feldmagneten, F das oft ringförmig angeordnete Joch, W die Erregerwicklung. Die Drähte, in welchen die EMKK erzeugt werden sollen, sind in irgendwelcher Weise auf den Anker A befestigt, und zwar meistens in Nuten eingebettet. Der Anker selbst besteht auch aus Eisen, um das magnetische Feld noch mehr zu verstärken. Er ist jedoch nicht massiv, sondern aus einzelnen ringförmigen, zusammengepreßten Blechen gebaut, da in ihm durch seine Bewegung genau so wie in den Kupferleitern EMKK erzeugt werden; die bei einem massiven Eisenkern entstehenden Ströme hätten eine unzulässige Erwärmung des Ankers und einen ganz unnötigen Energieverlust zur Folge; dadurch, daß der Ankerkörper aus Blechen besteht, die voneinander elektrisch isoliert sind, werden diese Ströme lokalisiert, und die Erwärmung bleibt gering. Diese im Eisen selbst entstehenden Ströme wurden früher oft als Foucault- und werden jetzt allgemein als W i r b e l s t r ö m e bezeichnet.

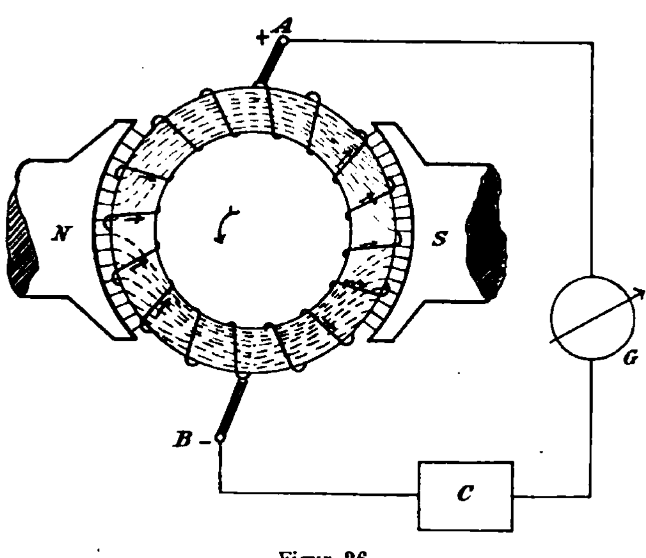


Figur 25.

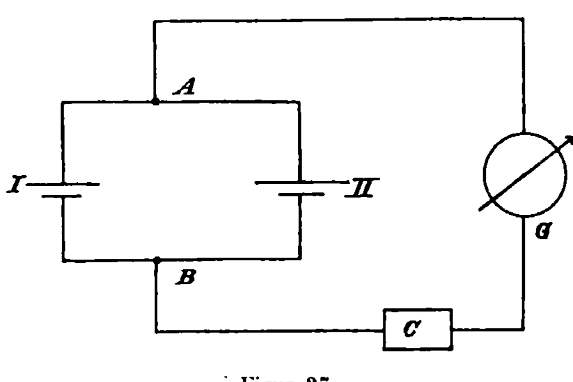
[1]) Anker ist bei elektrischen Maschinen derjenige Teil, in welchem durch die Einwirkungen eines magnetischen Feldes EMKK erzeugt werden.

c) Erzeugung der EMK im Anker.

Wir müssen nunmehr untersuchen, auf welche Weise die EMKK erzeugt werden, und betrachten zu diesem Zweck den Ringanker (Fig. 26). Er besteht aus ringförmigen Blechen, um welche eine in sich geschlossene Wicklung meist in Nuten herumgelegt ist. Der Kraftfluß im Luftraum zwischen Feldmagnet und Anker sowie im Anker selbst ist in der Figur durch schwache bzw. gestrichelte Linien eingezeichnet. Das Magnetfeld im Hohlraum innerhalb des ringförmigen Ankers ist in der Regel sehr schwach, oder — in der Kraftliniensprache ausgedrückt —: es durchsetzen nur wenig Kraftlinien den inneren Hohlraum des Ringes. Von einer Einzeichnung dieser Kraftlinien in dem Hohlraum ist daher in Figur 26 abgesehen worden. Nach der zweiten Fassung des Induktionsgesetzes sehen wir, daß bei der Bewegung des Ankers in der eingezeichneten Richtung in den Spulen eine EMK entsteht, welche von unten nach oben gerichtet ist; nur diejenigen Spulen, welche ungefähr senkrecht zur Verbindungslinie der Pole liegen, tragen zur Erzeugung der Gesamt-EMK nicht bei, weil in diesen Spulen die momentane Aenderung des Kraftflusses gleich Null ist. Wird auf irgendeine Weise bei A und B ein Anschluß hergestellt, und ein äußerer Stromkreis durch Einschalten eines Belastungswiderstandes C und eines Strommessers G gebildet, wie in Fig. 26 angedeutet, so entsteht ein elektrischer Strom. Wir haben denselben Fall wie den von zwei gleichen, parallel geschalteten Elementen I und II (Fig. 27), indem die Spulen links dem einen Elemente I, die Spulen rechts dem anderen Elemente II entsprechen. Ist zwischen A und B in den Elementen keine andere leitende Verbindung vorhanden, so fließt durch die zwei Elemente kein Strom, solange die beiden Elemente gleiche EMK besitzen; wird aber der äußere Stromkreis geschlossen, so fließt durch jedes die Hälfte des Gesamtstromes des äußeren Stromkreises.



Figur 26.

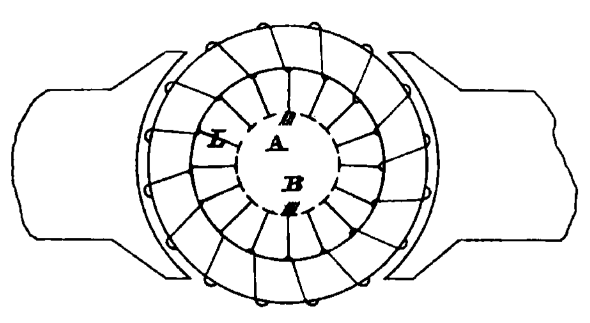


Figur 27.

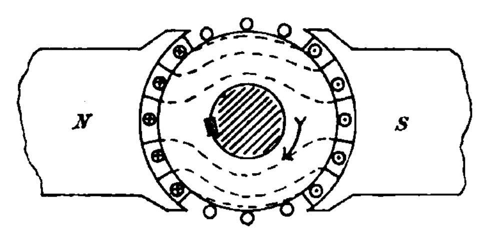
Nun muß bei der Dynamo die Abnahmestelle AB ihre Lage im Raum unverändert behalten, trotz der Bewegung des Ankers. Dies wird durch den sog. Kollektor oder Kommutator und die Bürsten erreicht; der Kollektor besteht aus einer Anzahl voneinander isolierter Kupferlamellen L, die von einer gußeisernen Büchse zusammengefaßt werden und einen Zylinder bilden, welcher auf der Dynamowelle befestigt ist. Von jeder Ankerspule (Fig. 28) geht ein Draht nach einer

solchen Kupferlamelle, gegen welche die Bürsten *A* und *B* aus Kupfer oder Kohle schleifen; letztere vermitteln den Stromübergang in den äußeren Stromkreis.

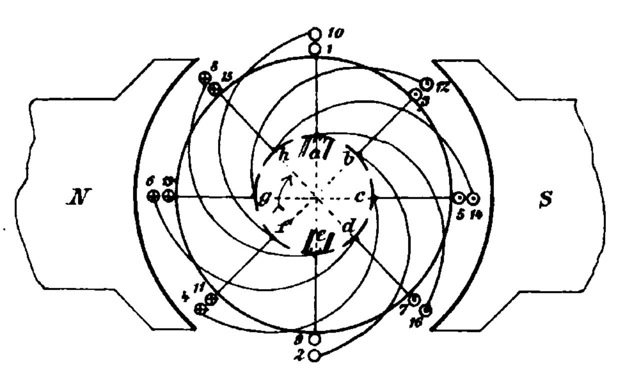
Bei dem Trommelanker von v. HEFNER-ALTENECK (Fig. 29) befinden sich die Ankerdrähte nur auf der äußeren Peripherie des Ankers. Dreht sich hierbei der Anker in der Pfeilrichtung, so entsteht in den Ankerdrähten auf der rechten Seite der Figur eine EMK, welche von hinten nach vorn gerichtet ist; in der Figur ist dies durch einen Punkt im Zentrum des angedeuteten Drahtes bezeichnet; in den Drähten auf der linken Seite, dem *N*-Pol gegenüber, wird eine EMK in entgegengesetzter Richtung induziert, was durch ein eingezeichnetes Kreuz angedeutet ist. In den Drähten, die momentan ungefähr senkrecht zur Verbindungslinie der Pole stehen, wird, weil hier die Bewegungsrichtung mit der Feldrichtung zusammenfällt, keine nennenswerte EMK erzeugt. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, diese EMK zu sammeln, so daß man in dem äußeren Stromkreis eine EMK von einigermaßen gleichbleibender Stärke erhält, was man genau so wie beim Ringanker durch den Kollektor erreicht. Hier fallen jedoch die Verbindungen wesentlich komplizierter aus, worauf kurz an der Hand von Fig. 30 eingegangen werden soll. Die modernen Maschinen wickelt man beinahe ausschließlich als Trommelanker. Die Drähte befinden sich in zwei Lagen auf dem Anker und sind der besseren Uebersicht halber in der Figur numeriert. Vom Kollektorsegment *a* geht eine Verbinbindungslinie nach Draht *1*, auf der hinteren Stirnfläche ist *1* mit *2* verbunden, auf der vorderen ist *2* mit Segment *b* verbunden; von *b* geht weiter eine Drahtverbindung nach *3*, auf der hinteren Stirnfläche ist *3* mit *4* verbunden usw. Auch hier erhalten wir eine geschlossene Wicklung und kommen auf den Anfangsdraht *1* zurück. Legen wir die Bürsten an die Kollektorsegmente *a* und *e* an, so geht der eine Zweigstrom von *a* über *1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *7*, *8* nach *e*, der andere über *16*, *15*, *14*, *13*, *12*, *11*, *10*, *9* ebenfalls von *a* nach *e*; wie ersichtlich, addieren sich in den zwei Stromkreisen die einzelnen EMK, so daß bei *a* ein +Pol, bei *e* ein −Pol entsteht.



Figur 28.



Figur 29.



Figur 30.

d) Mehrpolige Maschinen.

Für größere Leistungen werden die Maschinen mehrpolig gebaut; am Prinzip wird hierbei wenig geändert. Wesentlich anders fällt nur die Ankerwicklung aus; je nach der Wicklung addieren sich nämlich die EMKK, die unter den verschiedenen

Polen induziert werden, wodurch man größere Spannungen erhält, oder die Ankerdrähte liegen teilweise parallel zueinander, wodurch man größere Ströme aus der Maschine entnehmen kann. Auf die einzelnen Systeme soll hier nicht näher eingegangen werden.

e) Spannungsschwankungen.

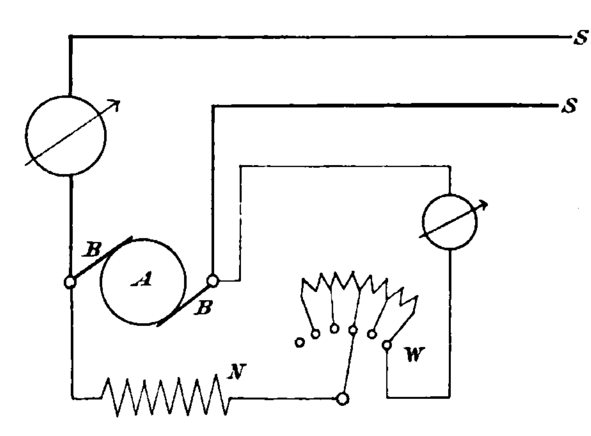
Auf einen Punkt ist aber aufmerksam zu machen: trotz gleichmäßiger Wicklung und Winkelgeschwindigkeit erhält man nie eine ganze konstante Spannung; diese pulsiert etwas auf und ab; die Größe der Ungleichförmigkeit hängt von der Anzahl der Ankerspulen, der Nuten und der Kollektorlamellen ab; immerhin liegt bei den meisten Maschinen die Größe der Schwankung weit unter 1% der Gesamtspannung; für elektrolytische Maschinen von sehr geringer Spannung sind naturgemäß die Schwankungen verhältnismäßig größer.

f) Entstehung des Magnetfeldes.

In der Anfangszeit des Dynamobaues benutzte man zur Erzeugung des Magnetfeldes permanente Magnete oder schickte in die Erregerwicklung den Strom einer magnetisch-elektrischen Maschine. Es ist das Verdienst von Werner v. Siemens, gezeigt zu haben, daß die Maschinen selbst ihren Erregerstrom liefern können, dank dem Umstand, daß immer etwas Magnetismus im Eisen vorhanden ist. Hier soll nur die Nebenschlußmaschine behandelt werden, da sie allein bei elektrolytischen Arbeiten in Frage kommt. Bei diesem Maschinentypus besteht die Erregung aus vielen Windungen dünnen Drahtes, welche direkt von den Bürsten abgezweigt sind.

Wird die Maschine im richtigen Sinn gedreht, so entsteht infolge des remanenten Magnetismus eine geringe EMK, welche, auf die Erregerwicklung wirkend, einen Strom hervorruft, der den ursprünglichen Magnetismus zu verstärken sucht, falls die Maschine richtig geschaltet ist. Infolge dieses stärkeren Magnetismus wird die EMK größer, daher der Erregerstrom größer usw., die EMK steigt infolgedessen bis zu einem Grenzwert, der gegeben ist durch den Widerstand der Erregerwicklung und die Größe des Magnetismus, den die Maschine überhaupt erzeugen kann.

Die folgenden Figuren sollen die Sache erläutern. In Fig. 31 ist eine Nebenschlußmaschine schematisch dargestellt:

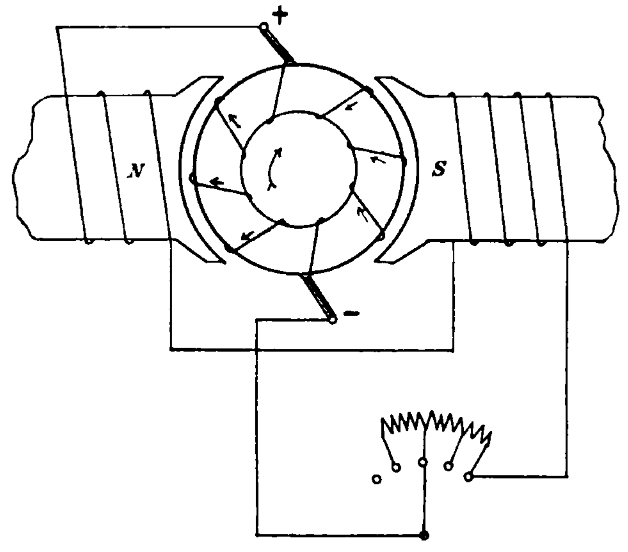


Figur 31.

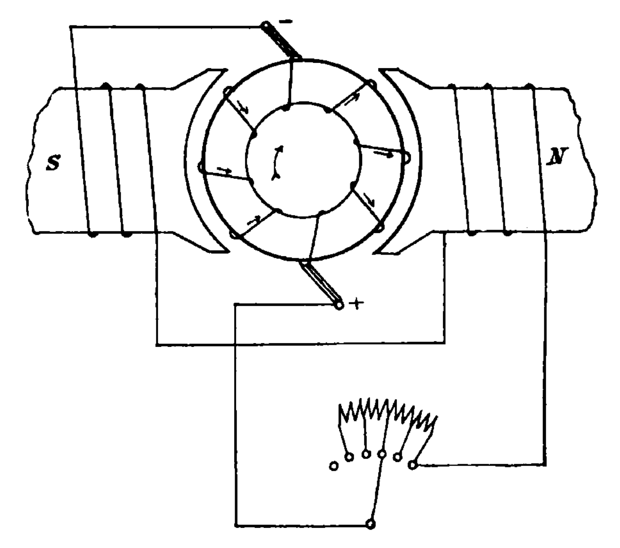
A bedeutet die Dynamo mit dem Kollektor,
BB sind die Bürsten,
SS die Sammelschienen, von denen aus der Strom in den Nutzstromkreis abgenommen wird,
N ist die Erregerwicklung, welche von den Bürsten abgezweigt ist, also im Nebenschluß zum äußeren Stromkreis liegt,
W ist der variable Vorschaltwiderstand im Nebenschluß und der Widerstand des Nebenschlusses selbst.

Sobald die Maschine läuft, entsteht in den Ankerdrähten infolge des remanenten Magnetismus eine, wenn auch geringe EMK. Ist der Nebenschlußkreis

geschlossen, so sind zwei Fälle möglich, die nebenbei skizziert sind (Fig. 32 und 33). Die Bewegungsrichtung und die Verbindung des Nebenschlusses mit den Bürsten sollen in beiden Fällen dieselben sein; dagegen mag der remanente Magnetismus die entgegengesetzte Richtung haben. Die in den Ankerdrähten erzeugten EMKK werden im Fall Figur 32 an der oberen Bürste einen +Pol, an der unteren einen —Pol hervorrufen. In Figur 33 ist die Polrichtung die umgekehrte. Fließt nun durch die Erregerwicklung ein Strom, so wird er in beiden Fällen die vorhandene Polarität unterstützen.



Figur 32.



Figur 33.

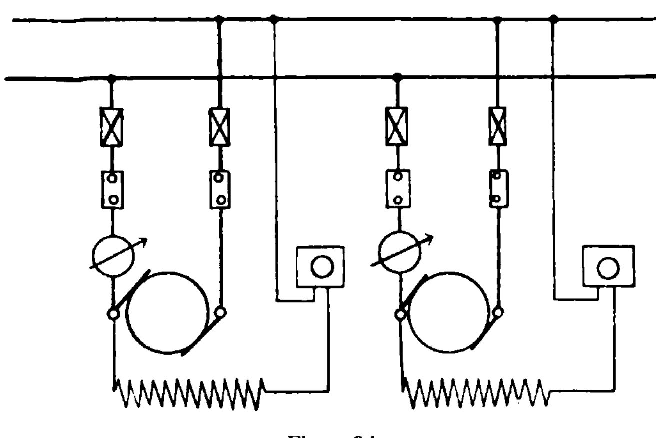
Hat sich also durch irgendeinen Zufall die Maschine magnetisch umpolarisiert, so wird sie auch elektrisch umpolarisiert. Dies ist aber in den meisten Fällen wegen der polarisierten Instrumente, der Ladung der Akkumulatoren, der angeschalteten elektrolytischen Zellen usw. sehr unangenehm. Bei Maschinen für kleinere Stromstärken kann man sich zur Not durch Umtausch der Anschlußdrähte an den Verbrauchsstellen helfen. Es bleibt aber bei großen Maschinen nichts weiter übrig, als sie wieder frisch zu magnetisieren. Zu diesem Zweck hebt man sämtliche Bürsten vom Anker ab und schickt von außen womöglich einen Strom von ähnlicher Spannung, wie sie die Maschine im Betrieb liefert, in den Nebenschluß hinein; man muß sich allerdings vergewissern, daß hierdurch der Magnetismus im ursprünglichen Sinn wieder erzeugt wird, was man am besten mittels einer Magnetnadel erkennt, die man vor einen Pol der Maschine hält, oder auch mittels eines polarisierten Strommessers.

Es sei noch bemerkt, daß für den am häufigsten vorkommenden Fall, wo Maschinen parallel auf ein Netz arbeiten, der Nebenschluß zweckmäßig vom Netz und nicht von der Maschine abgezweigt wird (Fig. 34), hierdurch ist die Umpolarisierung so gut wie ausgeschlossen.

Es ist aus der Skizze (Fig. 32 und 33) leicht zu ersehen, daß, wenn die Bewegungsrichtung oder die Verbindung des Nebenschlusses mit den Bürsten umgekehrt wird, die Maschine sich nicht selbst erregen kann, da alsdann der Strom im Nebenschluß den remanenten Magnetismus nicht unterstützt, sondern ihm entgegenarbeitet; da jedoch die Bewegungsrichtung der Dynamo im allgemeinen

gegeben und die Drahtverbindungen von der Dynamofabrik hergestellt werden, so sind diese Punkte meistens ein für allemal bestimmt.

Als allgemeine Regel ist noch festzuhalten, daß der Nebenschlußkreis nach Möglichkeit stets geschlossen bleiben soll, da die im Feldmagneten einer größeren Dynamo aufgespeicherte magnetische Energie sehr groß ist; letztere ist durch den Ausdruck $\frac{Li^2}{2}$ gegeben, wobei i die Stromstärke in der Magnetspule, L den Selbstinduktionskoeffizienten derselben bedeutet; je größer die Windungszahl der Erregerspule ist, umso größer

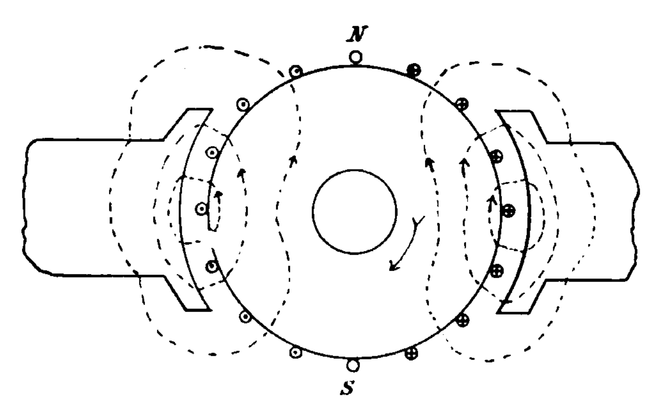


Figur 34.

ist die beim Ausschalten entstehende EMK $e = \frac{L\,di}{dt}$. Diese Energie macht sich bei plötzlicher Unterbrechung des Stromkreises in der unangenehmsten Weise durch Verbrennen der Kontaktstellen, Durchschlagen der Wicklung, heftige Schläge und Brandwunden bemerkbar. Wir haben es mit ganz ähnlichen Verhältnissen zu tun wie mit einem Schwungrad vom Trägheitsmoment Θ, das sich mit der Winkelgeschwindigkeit ω bewegt. Auch hier haben wir eine aufgespeicherte Energie $= \Theta \cdot \frac{\omega^2}{2}$, die beim Uebergang in den Ruhezustand frei wird und in irgendeiner Form zum Durchbruch kommen muß. Das Trägheitsmoment entspricht der Selbstinduktion, die Winkelgeschwindigkeit der Stromstärke.

g) Wirkung des Ankerstromes.

Der Vorschaltwiderstand W im Nebenschluß dient dazu, den Erregerstrom und hiermit auch die Spannung an den Klemmen der Maschine innerhalb gewisser Grenzen zu regulieren. Liefert nämlich die Maschine Strom von der Stärke J, so wird im Anker ein Spannungsabfall $(J + i) \cdot W_a$ eintreten, wo W_a der Widerstand im Anker und i der Nebenschlußstrom ist. Es wird also die Spannung E gleich sein der erzeugten EMK minus $(J + i) \cdot W_a$; um diesen Spannungsabfall wettzumachen, muß man den Vorschaltwiderstand W verkleinern; dadurch wird i, also auch der Magnetismus und die EMK größer.[1])



Figur 35.

Der Strom im Anker hat aber noch eine andere Folge; er wirkt genau so mag-

[1]) Je größer der Ankerstrom, um so größer ist der Spannungsabfall; um so größer muß infolgedessen der Strom i, bzw. um so kleiner der Vorschaltwiderstand W genommen werden, damit die Klemmenspannung dieselbe bleibt wie bei Leerlauf.

netisierend wie der Erregerstrom, nur steht das Feld, welches er zu erzeugen sucht, ungefähr senkrecht zu dem ursprünglichen Felde (Fig. 35). Das wirklich auftretende Feld ist die Resultierende beider, es erscheint deshalb verzerrt; eine Folge hiervon würde Funkenbildung am Kollektor sein, wenn die Bürsten an derselben Stelle verblieben wie bei Leerlauf. Man ist gezwungen, sie in der Bewegungsrichtung etwas zu verschieben, wodurch eine weitere Verminderung der EMK eintritt. Bei modernen Maschinen ist allerdings der Winkel sehr klein und durch einen Strich an der Bürstenbrille meist markiert; in anderen Fällen befindet sich eine besondere Vorrichtung, um diese sog. Ankerreaktion aufzuheben; zwischen den Hauptpolen sind sog. Wendepole oder Hilfspole angeordnet, welche von dem Ankerstrom oder einem Teil desselben durchflossen werden; die Stärke und Richtung dieser Hilfspole ist so bemessen, daß das vom Ankerstrom erzeugte Feld ziemlich genau aufgehoben wird. Die feldverzerrende Rückwirkung der Ankerströme wird noch mehr unterdrückt, wenn man in Nuten der Polschuhe eine zweite, feste, vom Ankerstrom durchflossene Erregerwicklung anbringt; letztere sucht einen Magnetismus zu erzeugen, der der Quermagnetisierung der Ankerströme entgegengesetzt gerichtet ist, sie kompensiert; daher die Bezeichnung Kompensationswicklung. Diese Anordnung ist besonders bei sehr starken Ankerströmen angebracht, wenn die Drehzahl des Ankers groß (Turbogeneratoren) und das Magnetfeld gering ist.

h) Verluste in den Dynamomaschinen.

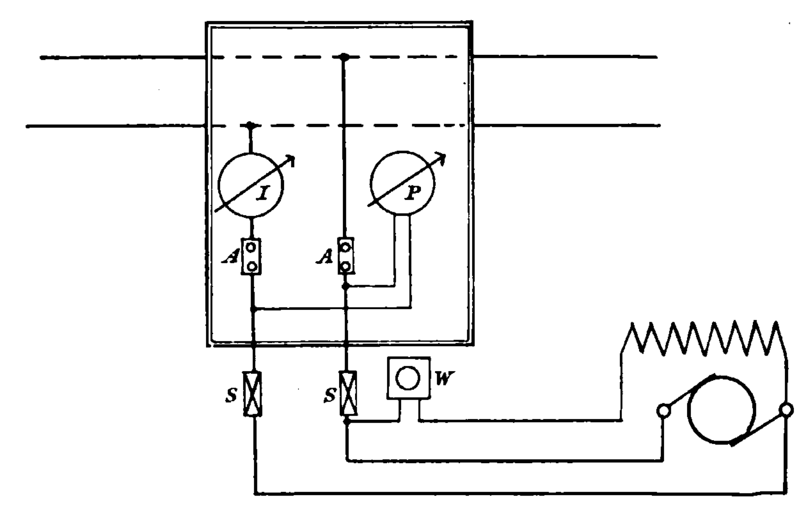
Wie bei jeder anderen Maschine wird ein Teil der dem Generator zugeführten Energie in der Dynamo selbst vernichtet. Die Verluste bestehen aus mechanischer Reibung, Jouleescher Wärme und magnetischer Arbeit. Reibungsverluste treten auf durch die Bewegung der Zapfen in den Lagern, durch die Reibung der feststehenden Bürsten gegen den Kollektor und durch die Reibung der mitgerissenen Luft. Die magnetischen Verluste haben ihren Hauptgrund darin, daß eine gewisse Arbeit verbraucht wird, um die Ankerbleche umzumagnetisieren, und daß in den Ankerblechen Wirbelströme entstehen. Die Joulesche Wärme ist eine Folge des Ohmschen Widerstandes der Erregerwicklung und des Ankers und ist in der Zeiteinheit gleich $i^2 W + (i + J)^2 W_a$. Als Wirkungsgrad, d. h. das Verhältnis der von der Dynamo abgegebenen zur aufgenommenen Energie, kann man bei Vollast für Maschinen von etlichen PS rund 80%, bei solchen von 100 PS rund 90%, bei solchen von 500 PS bis gegen 95% rechnen. Bei geringerer Belastung sinkt der Wirkungsgrad etwas, wie bei allen anderen Maschinen.

Infolge dieser Verluste erwärmt sich die Dynamo im Betrieb; die zulässige Temperaturzunahme über die Temperatur des umgebenden Raumes beträgt nach den Normalien für die Bewertung und Prüfung von elektrischen Maschinen und Transformatoren (herausgegeben vom Verband Deutscher Elektrotechniker) im allgemeinen 50°. Sie ist bei größeren Maschinen oft erheblich geringer. Bei elektrolytischen Maschinen mit starken Stromabnehmern wird die Kollektortemperatur oft auf 60° Uebertemperatur steigen.

i) Schalttafeln.

Um feststellen zu können, mit welcher Stromstärke die Maschine läuft, ob die Spannung richtig ist, um die nötigen Schaltungen vorzunehmen usw., benutzt man ein Zwischenglied zwischen Dynamo und Abnehmer in Form einer Schalttafel, einer Schaltsäule oder eines Pultes, worauf noch verschiedene andere Apparate, z. B. der Nebenschlußregulator und die Sicherungen, Platz finden. Fig. 36 gibt die einfachste Form einer Schalttafel, welche zweckmäßig aus Schiefer oder noch besser aus Marmor besteht, falls keine chemischen Bedenken dagegen

sprechen. Der Rahmen ist in der Figur durch Doppelstriche angedeutet, um anzugeben, daß die Sicherungen *SS* und der Nebenschlußregulator *W* besser unter, die Sicherungen sogar hinter der Schalttafel angeordnet werden. Zwei einpolige Schalter *AA* erlauben, jeden Pol einzeln auszuschalten, die Sicherungen haben den Zweck, ein ungehöriges Anwachsen des Stromes zu verhindern und Leitungen und Maschinen hiervor zu schützen, indem sie bei übernormalem Strom durchschmelzen und dadurch den Stromkreis unterbrechen. Statt der Sicherungen hat



Figur 36.

man für sehr große Ströme in dem letzten Jahrzehnt vielfach Maximalausschalter eingebaut, die den Stromkreis selbsttätig ausschalten, wenn der Strom eine bestimmte Stärke übersteigt, auf die sie eingestellt sind. *P* ist das Voltmeter und *I* das Amperemeter. Meistens gehen von der Schalttafel die Leitungen nach den Hauptverbrauchsstellen ab; diese erhalten besondere Schalter und Sicherungen.

k) Verhalten der Dynamomaschine im Betrieb.

Treten Funken zwischen Kollektor und den Bürsten auf, so sind die Gründe hierfür sehr verschieden. Es kann die Bürstenstellung falsch sein, oder ein zu starker Strom die Maschine durchfließen; letzteres ist durch die Angaben des Firmenschildes festzustellen. Besteht ein elektrischer Schluß zwischen zwei Spulen im Anker, so feuert ebenfalls der Kollektor, und außerdem nimmt der Anker eine ganz unzulässige Temperatur an, was schon am Brandgeruch der Isolation bemerkbar ist. Auch ein Drahtbruch zwischen Anker und Kollektor hat starke Funken zur Folge. Steht die Isolation am Kollektor vor, oder läuft er unrund, so muß er von sachkundiger Hand abgedreht werden; ist er infolge von Einfettung oder von Schwitzen der Isolation verschmutzt, so hilft oft ein Abschleifen mit Glaspapier oder Carborundum. Nur darf durch das Abschmirgeln kein Verkratzen des Kollektors eintreten. Ist die Drehrichtung verkehrt, so verbiegen sich die Kupferbürsten. Auch ihr Druck auf den Kollektor soll sich innerhalb gewisser Grenzen bewegen. Ist der Druck zu gering, so geraten die Bürsten leicht in Schwingungen, der Kontakt wird schlecht, und es treten Funken auf; ist er zu stark, so ist die Reibung groß, und Bürsten und Kollektor nutzen sich rasch ab. Im allgemeinen rechnet man mit einem Bürstendruck von etwa 100 bis 200 g/qcm. Kupferbürsten haben den geringsten Uebergangswiderstand, funken aber leicht. Weiche Kohlen verschmieren den Kollektor, harte Kohlen gestatten dagegen keine großen Stromdichten. Für elektrolytische Zwecke dürften sich

Kohlebürsten (mittelhart) am meisten empfehlen, die mit Kupferadern durchsetzt sind.

Gibt die Maschine keine Spannung, bzw. in der falschen Richtung, so ist sie zunächst auf Ummagnetisierung zu untersuchen; auch kann die Nebenschlußspule unterbrochen sein, was durch Anlegen einer gewissen Spannung an den Nebenschluß und durch Einschalten eines Strommessers erkannt wird. Falls die Maschine auf Akkumulatoren arbeitet, ist zu beachten, daß nicht die Akkumulatoren die Dynamo als Motor antreiben; ist nämlich die EMK der Stromquelle geringer als die der Akkumulatoren, so kehrt sich der Strom um, es geben die Akkumulatoren Strom in die Dynamo zurück und treiben sie nunmehr als Motor an, was früher oft vorgekommen ist. Der wirksamste Schutz hiergegen ist die Einschaltung eines Rückstromautomaten in den Stromkreis, der dahin wirkt, daß der Strom unterbrochen wird, sobald Strom von den Akkumulatoren an die Dynamomaschine geliefert wird, wodurch letztere als Motor läuft.

l) Wahl der Dynamomaschine.

Ist die Zahl von elektrolytischen Zellen gegeben, welche eine bestimmte Stromstärke und Spannung erfordern, so sind zwei extreme Fälle möglich; entweder man schaltet alle parallel oder alle hintereinander; im ersten Fall, welcher z. B. bei galvanoplastischen Anlagen vorkommt, braucht man eine Dynamo für ganz geringe Spannung und sehr große Stromstärke; die Maschinen arbeiten mit geringerem Wirkungsgrad, sind sehr teuer, und die Kosten für das Leitungskupfer sehr hoch. Schaltet man alle Zellen hintereinander, so ist die Spannung am höchsten und die Stromstärke am geringsten. Da es jedoch meist unmöglich ist, eine hohe Isolation der Anlage aufrecht zu erhalten, schon wegen der niedergeschlagenen Salze, Feuchtigkeit usw., so sind Erdschlüsse und auch Kurzschlüsse kaum zu vermeiden, was bei größerer Spannung eine stete Betriebsgefahr bildet. Am einfachsten erscheint es, einen Mittelweg einzuschlagen, einige unter sich parallel geschaltete, kürzere Bäderreihen anzuwenden und eine Maschine mit einer Gesamtspannung von 100—300 Volt zu nehmen.

Da bei den meisten elektrochemischen Betrieben eine Unterbrechung mit großen Verlusten verbunden ist, so muß man für passende Reserven sorgen.

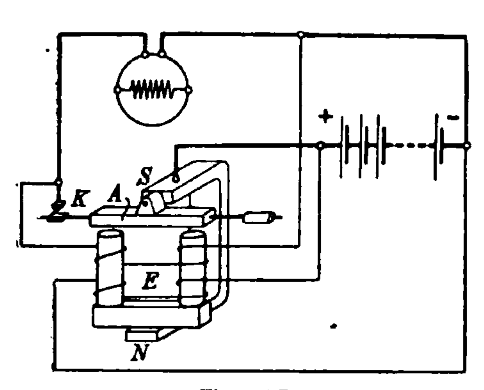
Hier und da werden Reserveanker, als der empfindlichste Teil der Anlage, in unmittelbarer Nähe der Maschinen aufgestellt, so daß bei Defekten in kürzester Zeit Abhilfe geschaffen werden kann. In der Regel jedoch ist eine besondere Dynamo mit Antriebsmaschine vorgesehen. Man wird die erforderliche Leistung in mehrere gleiche Teile zerlegen und die Zahl der Maschinen um eins größer wählen, z. B. bei einer 2000 PS Anlage drei Maschinen zu 1000 PS aufstellen. Eine allgemeine schematische Lösung läßt sich allerdings kaum geben. Als Regel gilt nur, daß man nicht zu viele kleine Maschinen aufstellt, da die größeren Maschinen stets billiger arbeiten.

m) Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom.

Soll Gleichstrom erzeugt werden, und steht Wechsel- oder Drehstrom zur Verfügung, so hat man oft unter Umgehung der wesentlich teureren Aggregate, welche aus dem Wechselstrommotor und einem Gleichstromgenerator bestehen, zu den Einankerumformern gegriffen, d. h. zu Maschinen, bei welchen in derselben Wicklung Wechselstrom zugeführt und Gleichstrom abgenommen wird. Die Spannung dieser Maschinen ist jedoch schwer und nur mit teuren Apparaten innerhalb etwa ± 10% zu regulieren, das Anlassen ist umständlich; sie werden deshalb für Leistungen unterhalb einiger Kilowatt, wo es auf den Wirkungsgrad wenig ankommt, nur selten benutzt.

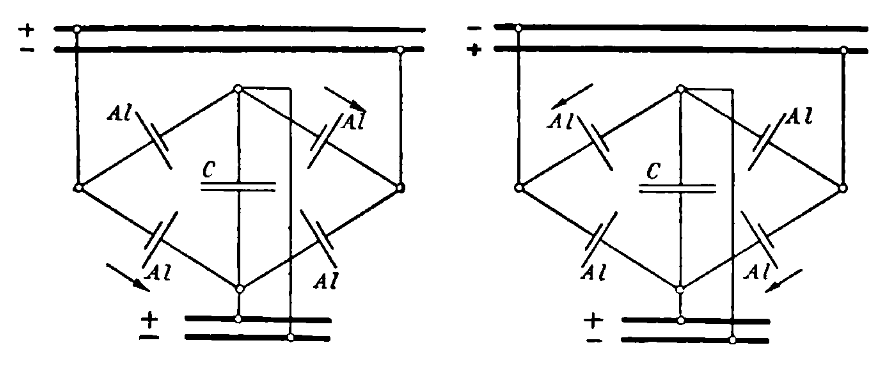
Will man ohne maschinellen Betrieb den Wechselstrom gleichrichten, so stehen im wesentlichen drei verschiedene Apparate zur Verfügung: der Kochsche Gleichrichter, der elektrolytische und der Quecksilberdampf-Gleichrichter. Der resultierende Gleichstrom ist stets pulsierend; um die Stromschwankungen einzuschränken, schaltet man meist Drosselspulen in den Gleichstrom ein. Die Gleichrichter haben bis jetzt nur zum Laden von Akkumulatoren und in der Galvanoplastik in größerem Maßstab Verwendung gefunden.

Beim Kochschen Gleichrichter[1]) wird der Stromkreis auf mechanischen Weg durch einen polarisierten Anker *A* geschlossen (Fig. 37), welcher durch einen Wechselstromelektromagneten *E* in Schwingungen versetzt wird. Diese Schwingungen verlaufen synchron zum zugeführten Wechselstrom. Der Elektromagnet erhält zwei Wickelungen; die eine ist von der zu ladenden Akkumulatorenbatterie, die andere von der Wechselstromquelle abgezweigt. Der Kontakt *K*, und damit der Stromkreis, wird in dem Moment geschlossen, wo die Netzspannung entgegengesetzt gerichtet und größer ist als die EMK der Akkumulatoren, während er geöffnet wird, sobald die Akkumulatorenspannung größer ist als der Momentanwert der Netzspannung.



Figur 37.

Die Wirkungsweise des elektrolytischen Gleichrichters[2]) beruht auf folgendem Prinzip: Fließt ein Strom durch eine elektrolytische Zelle, und besteht die Anode aus Aluminium (als Elektrolyt dient meist doppeltkohlensaures oder phosphorsaures Natron), so bildet sich durch Oxydation des Metalls auf dem Aluminium eine isolierende Haut, welche den positiven Strom nicht mehr durchläßt, während merkwürdigerweise dieselbe Elektrode als Kathode dem Stromdurchgang keinen wesentlichen Widerstand bietet (vgl. unten Kap. 11, 2, d). Als Gegenelektrode wählt man meist Eisen, Blei oder Kohle. Bei passender Kombination von vier solchen Zellen nach Fig. 38 fließt im Brückenkreis Gleichstrom. Die Fig. 38 stellt zwei Zustände dar, die zeitlich um eine halbe Periode



Figur 38.

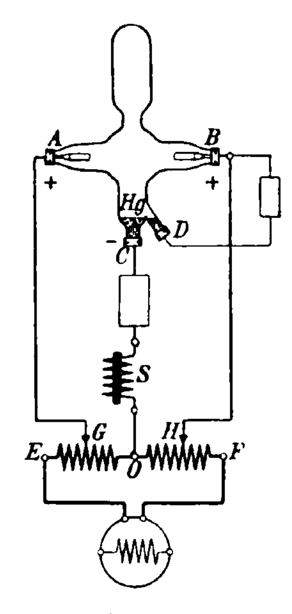
auseinanderliegen. Die oberen Sammelschienen bedeuten den zugeführten Wechselstrom; in der Figur links ist in dem betrachteten Moment die obere Schiene

---

[1]) Koch & Sterzel, Dresden; Elektrotechn. Z. 1901, 853; 1903, 841; 1908, 41.
[2]) Günther Schulze, Z. Elektroch. **14**, 333 (1908).

die positive; der Strom kann sich in der Pfeilrichtung ausgleichen; eine halbe Periode später treten die zwei anderen Zellen in Aktion; aber der Richtungssinn im Diagonalkreis bleibt konstant. Der Kondensator *C* hat den Zweck, die Pulsationen des Gleichstromes herunterzudrücken. Leider müssen die Zellen vor jedem Gebrauch neu formiert werden. Da sie sich infolge von JOULEscher Wärme erhitzen und dadurch die Ventilwirkung des Aluminiumoxyds abnimmt, so sind sie für Dauerbetrieb und größere Leistungen nicht geeignet. Bei höheren Spannungen, gewöhnlich über 100 Volt (die Grenzspannung hängt sehr von der Wahl des Elektrolyten ab!), hört die Ventilwirkung des Aluminiums auf.

Beim Quecksilberdampf-Gleichrichter[1]) benutzt man die Eigenschaft des Lichtbogens, daß ein Metall dadurch zur Kathode wird, daß es eine bestimmte Temperatur besitzt; diese Temperatur ist dadurch gegeben, daß bei ihr die Kathode in hinreichendem Maße Dämpfe aussendet. Da das Quecksilber verhältnismäßig leicht verdampft, ist es besonders geeignet, die Kathode eines Lichtbogens zu bilden. Die Schaltung ist aus Fig. 39 ersichtlich: Vom Wechselstromgenerator ist ein Transformator mit einer Wicklung *EF* abgezweigt. Die Mitte *O* der Wicklung ist mit der Hg-Kathode verbunden; die Anode wird durch zwei Stifte *A* und *B* aus Graphit oder Eisen gebildet, welche mit zwei vom Nullpunkt *O* gleich weit entfernten Punkten *G* und *H* der Wicklung verbunden sind.



Figur 39.

Ist die Lampe gezündet, so arbeitet sie folgendermaßen: Ist momentan *E* ein Plus-Pol, *F* ein Minus-Pol, so fließt der Strom von *A* nach *C*; eine halbe Periode später fließt der Strom von *B* nach *C*. Als Kathode kann weder *A* noch *B* funktionieren, weil sie während des Durchgangs der Stromstärke durch Null nicht heiß genug bleiben, um die für die Ausbildung einer Kathode nötigen Dämpfe auszusenden. Die Drosselspule *S* hat den Zweck, die Zeitdauer der Stromunterbrechung, also auch die Abkühlung des *Hg*, auf ein Minimum zu reduzieren und die Stromstärke nach oben zu begrenzen; der obere Kolbenansatz sorgt für bessere Abkühlung der *Hg*-Dämpfe.

Zum Zünden ist eine Kippvorrichtung und eine Hilfselektrode *D* angebracht, welche über einen Widerstand mit *B* verbunden ist. Man neigt die Lampe so weit, bis das in den Röhren *C* und *D* befindliche *Hg* einen elektrischen Schluß bildet; beim Zurückkippen der Lampe in die normale Lage entsteht zwischen *C* und *D* ein Lichtbogen, der von *C* nach *B* oder *A* überspringt.

7. Kosten der von Dynamomaschinen gelieferten elektrischen Arbeit.[2])

Die Kosten der elektrischen Arbeit hängen, wie oben gezeigt, in erheblichem Grade von der Größe der betriebenen Maschinen ab und sind um so geringer, je mehr die letztere und damit der Umfang des Betriebes gesteigert ist. Andererseits sind sie dann am günstigsten, wenn die Maschinen dauernd möglichst gleichmäßig bei ihrer normalen Beanspruchung arbeiten. Die elektrochemischen Betriebe erlauben, ja fordern dies in besonderem Maße und unterscheiden sich darin vorteilhaft von solchen Betrieben, in denen elektrische Energie zur Leistung mechanischer Arbeit und zu Beleuchtungszwecken erzeugt wird, und in denen die

[1]) Elektrotechn. Z. 1909, Heft 13 und S. 1180; 1910, 929 und 1053; 1911, 2.
[2]) EBERLE, Kosten der Krafterzeugung (1898).

Beanspruchung zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten eine sehr wechselnde ist. Vor allem aber werden die Kosten der elektrischen Arbeit von denen der mechanischen Arbeit bestimmt, durch welche sie erzeugt wird. Es kommen hier drei Kraftquellen in Frage:

1. Die Kraft strömenden Wassers, welche auf Turbinen gelenkt wird und durch diese die oft unmittelbar auf die Turbinenachse montierte Dynamomaschine antreibt.

2. Die Dampfkraft, welche, durch Verbrennung von Kohlen unter dem Dampfkessel erzeugt, mittels Dampfmaschinen oder Dampfturbinen Dynamomaschinen antreibt.

3. Die Kraft verbrennender Gase, welche durch die Wärmeausdehnung bei ihrer Verbrennung Gasmotoren antreiben und Dynamomaschinen durch diese bewegen. Dem Motor werden die Gase entweder von außen zugeführt, wie die aus den Hochöfen entweichenden Gichtgase oder die Abgase der Kokereien; oder sie werden erst im Motor selbst aus in diese eingespritzten flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. billigen Teerölen, erzeugt.[1])

Die Anlage- und Betriebskosten für die Erzeugung elektrischer Energie auf diesen drei Wegen sind im Jahre 1900 von O. v. MILLER[2]) sehr umsichtig berechnet worden. Er macht dabei die Voraussetzung, daß die gedachte Anlage 6000 Pferdestärken liefern solle, und diese am Ort der Erzeugung in elektrische Energie, d. h. 4100 Kilowatt, umgewandelt werden. Es ergaben sich für die Kosten am Schaltbrett der Kraftanlage folgende Werte, die — wenigstens im Vergleich untereinander — ihre Bedeutung auch heute noch haben:

<table>
<tr><th>Für Wasserkraft</th><th colspan="3">Für Dampfkraft</th><th colspan="3">Für Gichtgase</th></tr>
<tr><td>5 Turbinen zu je 1200 PS und 1 Reserveturbine zu 1200 PS</td><td colspan="3">4 Dampfmaschinen zu 1500 PS und 1 Reservemaschine zu 1500 PS</td><td colspan="3">6 Gichtgasmotoren zu je 1000 PS und 1 Reservemotor zu 1000 PS</td></tr>
<tr><td colspan="7">Die Anlagekosten in Mark für 1 Kilowatt</td></tr>
<tr><td>467</td><td colspan="3">517</td><td colspan="3">545</td></tr>
<tr><td colspan="7">Die Betriebskosten (einschl. Tilgung) bei jährlich 320 Betriebstagen zu 24 Stunden auf 1 Kilowattstunde in Pfennigen</td></tr>
<tr><td></td><td colspan="3">wenn 1 kg Kohle kostet</td><td colspan="3">wenn 1 cbm Gas kostet</td></tr>
<tr><td></td><td>0,5</td><td>1,0</td><td>1,5</td><td>0,1</td><td>0,2</td><td>0,3</td></tr>
<tr><td>0,59</td><td>1,79</td><td>2,52</td><td>3,25</td><td>1,61</td><td>2,12</td><td>2,63</td></tr>
</table>

Während die Unterschiede in den Anlagekosten keine sehr großen sind und auch durch die seit 1900 erheblich fortgeschrittene Technik großer Gasmotoren nicht unwesentlich noch ausgeglichen sein dürften, erscheinen die Betriebskosten außerordentlich wechselnd.

Der für eine Wasserkraft anzusetzende Preis kann freilich gegenüber dem oben zugrunde gelegten erheblich schwanken, da hierfür die außerordentlich wechselnden Kosten der Fassung der Wasserkraft, ihrer Hinleitung an einen zum Fabrikbau geeigneten Ort, die Kosten des Wasserrechts usf. in Betracht kommen. neben der Frage. ob die Wasserkraft in erforderlicher Stärke das ganze Jahr zur Verfügung steht oder in gewissen Jahreszeiten ganz oder teilweise aussetzt. Geeignete kontinuierliche Wasserkräfte stehen an großen Strömen mit starkem

[1]) Näheres s. K. NEUMANN, Die Arbeit der Gasmotoren, Z. Elektroch. **19**, 702 (1913).
[2]) Z. Elektroch. 7, 172 (1900).

Gefälle oder an solchen kleineren Flußläufen zur Verfügung, welche durch Gletscherwässer gespeist werden, also zumal in den Hochgebirgen in großer Zahl.

Das Deutsche Reich ist mit Wasserkräften nicht eben reich gesegnet; ihr gesamter Betrag wird auf 1,425 Millionen Pferdestärken berechnet. Etwa 70% derselben entfallen auf das südliche Bayern und Baden und werden vom Oberrhein und den von den Alpen kommenden Nebenflüssen der Donau geliefert. Nur ein kleiner Teil von ihnen ist zurzeit ausgebaut. Wo dies geschehen, hat sich auch die elektrochemische Industrie in beträchtlichem Umfange angesiedelt, wie in Rheinfelden an den Stromschnellen des Rheins, in Gersthofen am Lech und an anderen Orten.

In den Alpen, wo Wasserkräfte von vielen hunderttausend Pferdestärken zur Gewinnung elektrischer Arbeit ausgebaut sind, kostete vor dem Jahre 1914 eine Jahrespferdekraft (d. h. 1 Pferdekraft während 360 Tagen bei 24stündigem Betrieb) am Schaltbrett einer Anlage häufig auch mehr als 33 Mark, wie es bei v. Millers Berechnung zugrunde gelegt ist. An den von den Alpen kommenden deutschen Strömen, z. B. am Oberrhein, am Inn, an der Isar und am Lech, kam die Jahrespferdekraft etwa zu 50 Mark, die Kilowattstunde zu 0,8 Pfennig zu stehen, und wurde von den dort angelegten großen Zentralen je nach der Größe der Entnahme zu 120 bis 180 Mark, also mit 1,89 bis 1,26 Pfennig für die Kilowattstunde verpachtet. Am Niagarafall, dessen gewaltige Arbeitsfähigkeit das Zentrum einer sehr bedeutenden elektromechanischen Industrie geworden ist, kostete im Jahre 1903 die aus der Zentrale abgegebene Jahrespferdestärke 58 bis 83 Mark[1]), d. h. 0,90 bis 1,30 Mark die Kilowattstunde.

Der Wasserkraftbetrieb kann also die bei weitem billigste Gewinnungsart elektrischer Arbeit sein und wird von der elektrochemischen Technik, zumal wenn billige Transportbedingungen und günstige Abnahmeverhältnisse am Erzeugungsort der Kraft vorhanden sind, gern aufgesucht für solche Fabrikationen, für welche die Kosten der Kraft den überwiegenden Teil aller Betriebskosten bilden.

Aber gerade in der Elektrochemie wässeriger Lösungen ist dies nur ganz ausnahmsweise der Fall; meist sind für die elektrochemischen und besonders für die daran sich anschließenden chemischen Verfahren Kohlen unerläßlich, welche neben billigen Wasserkräften selten zu finden sind. Sehr oft werden zum Eindampfen oder Erhitzen großer Flüssigkeitsmengen erhebliche Dampfmengen gebraucht, welche bei Wasserkraftanlagen besonders erzeugt werden müssen, bei Dampfkraftanlagen aber ohne weiteres im Abdampf bzw. Zwischendampf der Maschinen zur Verfügung stehen. Dadurch kann auch eine billigere Wasserkraft doch im ganzen einen teuerern Betrieb ergeben, als es mittels Dampfkraft durchführbar wäre.[2])

Daher besitzt das Deutsche Reich umfangreiche elektrochemische Betriebe auch fern von großen Wasserkräften an solchen Orten, wo besonders billige Kohle zur Verfügung steht. In den ausgedehnten Braunkohlenlagern Mitteldeutschlands[3]), wo eine an sich minderwertige, also einen weiteren Transport nicht lohnende Braunkohle (1 kg der grubenfeuchten Kohle gibt etwa 2000 *WE*) sehr leicht im Tagebau gewonnen werden kann und mit Seiltransport unmittelbar an die Kessel geführt wird, hatte sich im Großbetriebe mit Dampfturbine der Preis der Kilowattstunde auf 1,05 bis 1,10 Pfennig, also einen noch weit unter dem niedrigsten, für nicht so billige Kohle von v. Miller berechneten Wert, herabsetzen lassen.

---

[1]) F. Haber, Z. Elektroch. **9**, 355 und Electroch. Industry **1**, 12 (1903).

[2]) Kaufmann, Z. Elektroch. 7, 186 (1903).

[3]) Der Oberbergamtsbezirk Halle produzierte 1912 44,9 Mill. Tonnen Braunkohle, d. h. 68% der gesamten Braunkohlenförderung Preußens. Die Preise betrugen in diesem Jahre etwa 2 Mark für 1 Tonne Braunkohle (Z. f. das Berg-, Hütten- und Salinenwesen **61**, Statistische Lieferung S. 4—5 [1913]).

Hier hat sich daher eine ausgedehnte elektrochemische Industrie entwickelt, die auch für solche Betriebe, bei denen der Kraftpreis überwiegend die Gestehungskosten der Produkte beeinflußt, mit den an Wasserkräften reichen Gebieten in erfolgreichen Wettbewerb getreten war. Ein zweites Zentrum der elektrochemischen Industrie befindet sich am Mittelrhein und am Main, wo überhaupt die größten chemischen Fabriken dicht beieinander liegen und dadurch günstige Abnahmebedingungen bieten. Hier steht auf dem Wasserwege angelieferte westfälische Steinkohle zur Verfügung, mit der die Kilowattstunde allerdings kaum unter 3,5 bis 4 Pfennigen zu gewinnen war, wofern nicht der große Bedarf chemischer Fabriken an Heizdampf die Dampfkraft gewissermaßen als Nebenprodukt weit billiger in Rechnung zu setzen erlaubte.

Erheblich billiger würden sich, wie aus den v. MILLERschen Berechnungen folgt, die Kraftpreise bei Gichtgasanlagen stellen; doch kommen diese für die elektrochemische Industrie kaum in Betracht, da sie von der Eisenindustrie völlig in Anspruch genommen sind. Auch die mit Kohledestillaten gespeisten, sehr vorteilhaft arbeitenden Verbrennungsmotoren, wie der Dieselmotor, kommen wenigstens für größere Betriebe noch nicht in Betracht. Dagegen ist man bestrebt, für die Erzeugung elektrischer Energie die Großgasmaschine heranzuziehen, um die bei der Vergasung der Kohle entstehenden Gase bei ihrer Verbrennung tunlichst wirtschaftlich auszunutzen.

Wie weit die günstige Entwicklung, die in Deutschland die Gewinnung elektrischer Energie aus Kohlen genommen hatte, unter den seit 1918 veränderten wirtschaftlichen Verhältnissen sich wird aufrecht erhalten lassen, wie weit sie insbesondere mit derjenigen aus Wasserkräften wettbewerbsfähig bleiben wird, ist eine sehr ernste Zukunftsfrage.

Kapitel 2.

Das Faradaysche Gesetz und seine praktischen Folgerungen.

1. Das Faradaysche Gesetz.

Eine elektrische Arbeit lernten wir als das Produkt von Spannung und Strommenge kennen. Jeder dieser Faktoren beeinflußt die Erscheinungen bei der gegenseitigen Umwandlung von elektrischer und chemischer Energie ineinander nach ganz bestimmten Gesetzen. Es soll zunächst die Beziehung der Strommenge zu den elektrochemischen Erscheinungen erörtert werden.

Damit der Strom in eine Lösung gelangen kann, um in ihr chemische Arbeit zu vollziehen, muß er in die Lösung durch metallische Leiter eingeführt werden. Die beiden metallischen Zuführungen, welche in die Lösung tauchen, heißen die Elektroden, und zwar diejenige, an welcher der positive Strom in die Lösung tritt, die Anode, diejenige, an der die positive Elektrizität die Lösung verläßt und die negative Elektrizität in sie eintritt, die Kathode.

An den Elektroden treten während des Stromflusses dauernd Zersetzungsprodukte der gelösten Stoffe auf. Ueber deren Qualität und ihre Beziehungen zur Elektrizitätsart wurde schon in der Einleitung die zuerst von Davy und besonders von Berzelius und Hisinger in systematischer Weise festgestellte Tatsache hervorgehoben, daß an der gleichen Elektrode stets chemisch verwandte und zu den an der entgegengesetzten Elektrode erscheinenden Zersetzungsprodukten im chemischen Gegensatze stehende Stoffe auftreten, also an der Anode Sauerstoff, die Halogene, Säuren erscheinen und die Metalle sich lösen, an der Kathode Wasserstoff oder Metalle abgeschieden werden und Basen entstehen.

Die Beziehungen der Quantität der Zersetzungsprodukte zur Quantität des Stromes, der Strommenge bzw. der Stromstärke, hat Michael Faraday festgestellt durch Vergleich der elektrochemischen mit den der Stromstärke entsprechenden elektromagnetischen Wirkungen eines Stromes. Seine Experimentaluntersuchungen führten ihn zur Erkennung folgender wichtigen Gesetze:

1. Scheidet der Strom ein einziges Zersetzungsprodukt an einer Elektrode ab, so sind die in der gleichen Zeit erzeugten Mengen von diesem proportional der Stromstärke, bzw. die überhaupt erzeugten Mengen proportional der Strommenge, welche während der Abscheidung die Lösung durchflossen hat.

2. Fließt der Strom durch verschiedene, hintereinander geschaltete Lösungen verschiedener Verbindungen, so stehen die Mengen der aus diesen in gleichen Zeiten abgeschiedenen Zersetzungsprodukte im Verhältnis von deren Aequivalentgewichten. Ebenso sind die vom Strome an Kathode und Anode derselben Zelle abgeschiedenen Substanzmengen einander chemisch äquivalent.

Werden also in verschiedenen mit Elektroden versehenen Gefäßen hintereinander geschaltet: z. B. eine Lösung von Salzsäure, alsdann eine solche von Silbernitrat, dann von Nickelchlorid und endlich von Wismutfluorsilikat, so werden,

wenn an der Kathode der ersteren Lösung 1,008 g Wasserstoff vom Strome entwickelt wird, an den Kathoden der folgenden Lösungen 107,88 g *Ag*, $\frac{58,7}{2}$ g *Ni*, $\frac{209,0}{3}$ g *Bi* niedergeschlagen werden. An der Anode der ersteren Lösung wird zugleich 35,46 g Chlor in Freiheit gesetzt, und ganz die gleiche Menge entsteht an der dritten Anode; an der zweiten und vierten Anode dagegen wird Sauerstoff entwickelt, und zwar jedesmal $\frac{16}{2}$ g.

Diese Gesetze haben sich durch sorgfältige Untersuchungen als eben so genaue, in weiten Grenzen auch von Änderungen der Temperatur und des Druckes unbeeinflußbare Naturgesetze erwiesen wie die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen [1]), welche die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen beherrschen.

2. Leiter zweiter Klasse.

Aus der vollkommenen Genauigkeit des ersten Gesetzes folgt, daß eine Lösung, welche unter chemischer Zersetzung den Stromdurchtritt erlaubt, dies nur unter gleichzeitiger chemischer Zersetzung tut; Stromdurchgang und Zersetzung sind dann zwei Seiten desselben Vorganges, sie stehen im Verhältnis von Ursache und Wirkung; Stromdurchgang ohne materielle Veränderung erlaubt eine Substanz nicht, wenn überhaupt der Stromdurchtritt von einer chemischen Veränderung begleitet ist.

Eine Substanz, welche den Strom nur unter materieller Veränderung, d. h. also infolge chemischer Zersetzbarkeit durch den Strom, leitet, heißt ein Elektrolyt oder ein Leiter zweiter Klasse, zum Unterschiede von den metallisch leitenden Stoffen oder Leitern erster Klasse, welche dem Strom den Durchtritt gestatten, ohne materielle Veränderung dabei zu erleiden. Hierbei ist wohl zu beachten, daß es lediglich eine bestimmte Art der Zersetzbarkeit ist, welche eine Substanz als Elektrolyten kennzeichnet. Welcher Art in Wirklichkeit die materielle Veränderung ist, durch welche Leiter zweiter Klasse den Stromdurchtritt erlauben, werden wir im folgenden sehen, ebensowie, daß das Auftreten der Zersetzungsprodukte an den Elektroden erst eine weitere Folge jener materiellen Veränderung ist.

Leiter zweiter Klasse müssen mehratomige Molekeln besitzen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß von den chemischen Verbindungen [2]) es wesentlich Basen, Säuren und Salze sind, welche unter geeigneten Umständen in nennenswertem Maße stromleitend wirken können, während andere Körperklassen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- oder Nitroverbindungen, Amide, Ketone, Nitrile und viele anderen, zumeist der organischen Chemie angehörigen Verbindungen nur ein äußerst geringes, erst mit sehr feinen Meßvorrichtungen auffindbares elektrisches Leitvermögen aufweisen. [3]) Der Unterschied der beiden genannten Körperklassen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten, ist also zwar nur ein gradueller, der Abstand in der Größenordnung des Leitvermögens ist aber gewöhnlich ein so starker, daß nur mit Hilfe von Salzen, Säuren

[1]) Vgl. E. Bose, Chem.-Ztg. (1902) **26**, 47—48, 66—68; Th. Richards und W. N. Stull, Z. phys. Ch. **42**, 621 (1903); F. Kohlrausch und R. H. Weber, Verhdlg. d. D. phys. Ges. **9**, 681 (1907); E. Cohen, Z. Elektroch. **19**, 132 (1913).

[2]) Wenn man von dem ausnahmsweise in flüssigem Schwefeldioxyd betätigten Leitvermögen der freien Halogene (P. Walden, Z. phys. Ch. **43**, 406 [1903]) absieht. Auch dieses rührt wohl von einer Verbindung mit dem Lösungsmittel her; vgl. z. B. W. A. Plotnikow u. W. E. Rokatjan (Z. phys. Ch. **84**, 365 [1913]).

[3]) Vgl. hierzu die Messungen von J. Carvallo, Ann. de Phys. [9], **1**, 171, **2**, 185 (1914).

und Basen ein leicht erkennbarer Stromdurchtritt erfolgen kann; wesentlich von solchen Verhältnissen soll hier die Rede sein.

Ein an sich zur elektrolytischen Stromleitung befähigter Körper vermag in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur weder als fester noch als flüssiger Körper diese seine Fähigkeit in leicht merklichem Grade zu bestätigen; kristallisierte Salze leiten ebenso schwach wie reine Schwefelsäure, reine Flußsäure.[1]) Diese Stoffe werden aber zu erheblich leitenden Elektrolyten, wenn sie entweder in Lösung gebracht, oder wenn sie bei hoher Temperatur verflüssigt, geschmolzen werden.

Auch feste Körper können bei höherer Temperatur ein sehr merkliches Leitvermögen annehmen, und zwar um so leichter, je mehr fremde Stoffe sie enthalten; ihr Widerstand ist aber auch dann noch so groß, daß die vom Strom erzeugte JouLesche Wärme sie auf strahlende Weißglut erhitzt (Nernst-Lampe).[2])

Bei gewöhnlicher Temperatur ist nun aber auch nicht jede Lösung von Basen, Säuren oder Salzen zur Stromleitung befähigt, sondern das Auftreten eines nennenswerten elektrischen Leitvermögens hängt von der Natur des Lösungmittels ab. Chlorwasserstoff in Chloroform oder Toluol gelöst, essigsaures Natrium in Äther gelöst, vermögen den Strom etwa ebensowenig zu leiten wie die genannten reinen Lösungsmittel selbst.

Als Lösungsmittel, welche befähigt sind, die zu Leitern zweiter Klasse veranlagten Körper zu Elektrolyten zu machen, sind neben dem Wasser, dessen Wirksamkeit in dieser Richtung zuerst und lange allein bekannt war, zahlreiche anorganische und organische Flüssigkeiten ermittelt worden. Dem Wasser gesellen sich als hydroxylhaltige Lösungsmittel von verhältnismäßig hoher Wirksamkeit der Methylalkohol[3]) und die Ameisensäure[4]) zu; weit schwächere Leitfähigkeit erteilen Aethylalkohol, Glyzerin, Essigsäure; hierzu kommen neben mannigfachen anderen organischen Verbindungen Ketone[5]); auch die reine Blausäure und manche Nitrile befähigen gelöste Salze zu recht guter Stromleitung[6]). Von anorganischen Flüssigkeiten steht dem Wasser das flüssige Ammoniak nahe; substituiertes Ammoniak, also organische Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, geben auch ein freilich meist nicht sehr hohes elektrisches Leitvermögen[6]); ferner sind in dieser Richtung das flüssige Schwefeldioxyd sowie reine Säuren, wie Flußsäure

---

[1]) Hiervon macht die reine Salpetersäure eine Ausnahme. Sie ist aber sehr wahrscheinlich keine in sich einheitliche Flüssigkeit, sondern die Lösung einer oder mehrerer tautomeren Formen des Moleküls HNO_3 in einer anderen Form desselben.

[2]) W. Nernst, Z. Elektroch. **6**, 41 (1899); vgl. auch W. Nernst und Reynolds, Götting. Nachr. 1900, Heft 3; E. Bose, ebenda, 1902, Heft 1. Ueber das Leitvermögen von Glas bei 300—400° s. E. Warburg, Ann. Phys. [3], **21**, 644 (1884); M. Le Blanc u. F. Kerschbaum, Z. phys. Ch. **72**, 468 (1910); R. Ambronn, Phys. Z. **19**, 401 (1918); über das Leitvermögen von Porzellan zwischen 800° und 1200° und über die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgange durch Porzellan: A. Rieff und P. Vogt, Z. anorg. Ch. **57**, 154 (1908); über das Leitvermögen von erhitztem, aber noch nicht geschmolzenem Natronhydrat und Baryumchlorid: F. Haber u. St. Tolloczko, Z. anorg. Ch. **41**, 407 (1904); F. Haber, Ann. Phys. [4], **26**, 927 (1908); auch festes Jodsilber gibt im erhitzten Zustande ein nicht unbeträchtliches Leitvermögen zweiter Klasse (C. Tubandt u. E. Lorenz, Z. phys. Ch. **87**, 532 [1914]); ähnlich verhalten sich die festen Sulfide von Silber und Kupfer, doch ist bei letzterem unter Umständen die Stromleitung auch zum Teil eine metallische (C. Tubandt, Z. Elektroch. **26**, 358 [1920]). Ueber das Leitvermögen von Salzgemischen in Gestalt erhitzter u. gepreßter Pulver s. M. Le Blanc, Z. Elektroch. **18**, 549 (1912); K. Ketzer, Z. Elektroch. **26**, 77 (1920), von erstarrten Schmelzen mehrerer Salze C. Tubandt u. E. Lorenz, Z. phys. Ch. **87**, 543 (1914).

[3]) C. Carrara, Gazz. Chim. **26**, I, 119 (1896); **27**, I, 422 (1897).

[4]) H. J. Schlesinger u. Mitarbeiter, Jour. Am. Chem. Soc. **33**, 1924 (1911); **36**, 1589 (1914); **38**, 271 (1916); **41**, 72, 1921, 1934 (1919).

[5]) M. Centnerszwer, Z. phys. Ch. **39**, 217 (1901); L. L. Kahlenberg u. H. Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902); P. Walden u. M. Centnerszwer, Z. phys. Ch. **39**, 513 (1902); **42**, 432 (1902).

[6]) J. N. Pearce, Jour. Phys. Chem. **19**, 14 (1915).

oder Schwefelsäure, oder flüssige Chloride von Nichtmetallen und Metallen, selbst flüssiges Brom,[1]) wirksam.[2])

Wenn man von der wichtigen Tatsache absieht, daß die Lösung des Fluorkaliums in reiner Flußsäure der Elektrolyt war, aus welchem MOISSAN durch den Strom das elementare Fluor rein darstellte, so haben die nichtwässerigen Elektrolyte bisher keine nennenswerte Anwendung gefunden, so wichtig auch die theoretischen Studien sind, welche sich gerade mit ihnen beschäftigen. Da im folgenden vor allem die Anwendung der Elektrochemie behandelt werden soll, so werden es meistens nur die wässerigen Lösungen der Elektrolyte sein, von denen hier zu sprechen ist. Auch die eine gesonderte Behandlung erfordernden schmelzflüssigen Elektrolyte sollen im folgenden nicht in die Besprechung eingeschlossen werden.[3])

3. Das elektrochemische Aequivalent und die Stromausbeute.

Als Einheit der Strommenge wurde oben das Coulomb gekennzeichnet als diejenige Strommenge, welche aus Silbernitratlösung 1,11800 mg Silber abscheidet. Leitet man also einen Strom durch eine Silbernitratlösung, so gibt die hier ausgeschiedene Zahl Milligramm Silber, dividiert durch 1,118, die vom Strom gelieferte Zahl Coulombs. Soll 1 Grammatom, also 107,88 g Silber abgeschieden werden, so sind hierzu 96 494 oder rund 96 500 Coulomb erforderlich.

Nach dem oben zu zweit angeführten Gesetze FARADAYS ist die gleiche Strommenge erforderlich, um 1 Grammäquivalent irgendeines anderen Stoffes zur Abscheidung zu bringen. Man nennt daher den Betrag von 96 500 Coulomb (= 26,8 Amperestunden) das elektrochemische Aequivalent oder die Kapazität eines Grammäquivalentes; bei allgemeinen Rechnungen bezeichnet man diese Strommenge mit $1 F$.

Für elektrochemisches Arbeiten ist es wichtig, diejenigen Stoffmengen zu kennen, welche der Strommenge von einer Amperestunde entsprechen. Diese Werte für einige der aus wässeriger Lösung am häufigsten elektrochemisch hergestellten Stoffe sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt.

1 Amperestunde vermag zu erzeugen:

An der Kathode	An der Anode
4,0248 g Silber	1,323 g Chlor
1,186 g Kupfer (aus Cuprisalzlösung)	2,982 g Brom
1,219 g Zink	4,735 g Jod
1,095 g Nickel	0,2985 g Sauerstoff
0,0376 g Wasserstoff	0,7621 g Kaliumchlorat.
2,093 g Kalihydrat	
1,493 g Natronhydrat	

Hierbei ist zu bedenken, daß ein und dasselbe Metall oft mit verschiedener Wertigkeit, also mit wechselndem Aequivalentgewichte, in Lösungen auftreten kann;

[1]) E. H. DARBY, Jour. Am. Chem. Soc. **40**, 347 (1918).

[2]) Besonders umfassende, auch die frühere Literatur eingehend berücksichtigende Arbeiten über die Fähigkeit verschiedener Lösungsmittel, geeignete gelöste Stoffe zu Leitern zweiter Klasse zu machen, hat P. WALDEN ausgeführt; eine Zusammenstellung der einzelnen Untersuchungen findet sich Z. phys. Ch. **73**, 257 (1910); s. a. **78**, 257 (1912). Literaturangaben siehe auch bei A. SACHANOV, Z. Elektroch. **20**, 529 (1914).

[3]) Vgl. den von R. LORENZ u. F. KAUFLER bearbeiteten Teil 11, 1 des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie: Elektrochemie geschmolzener Salze.

z. B. können Kupfer oder Quecksilber bald ein-, bald zweiwertig in ihren Salzen sein. Dann werden je nach der vorliegenden Verbindungsstufe des Elementes durch die gleiche Strommenge solche Mengen dieses Elementes abgeschieden werden, welche sich umgekehrt wie die Wertigkeiten in den betreffenden Lösungen verhalten. So ist Kupfer z. B. in Cyankalilösungen oder in den Lösungen seines Chlorürs einwertig, die Amperestunde kann also der Theorie nach aus solchen doppelt soviel Kupfer niederschlagen als aus der zweiwertiges Kupfer enthaltenden Cuprisulfatlösung; ähnlich liegt es mit den aus Merkuronitrat- und aus Kaliummerkurijodidlösung gefällten Quecksilbermengen.

Mit Hilfe obiger Zahlen ist man stets in der Lage, die durch Aufwendung einer bestimmten Strommenge höchstens zu erwartende Gewichtsmenge einer bestimmten Substanz, die theoretische Stromausbeute an ihr, zu ermitteln.

Es ist nun aber nur selten der Fall, daß der Strom an einer Elektrode ein einziges Produkt liefert. Sehr oft werden an derselben Elektrode deren mehrere nebeneinander vom Strome erzeugt. Dann entspricht die Summe der von ihnen abgeschiedenen Grammäquivalente der aufgewendeten Strommenge. So wird z. B. an der Kathode neben Zink stets Wasserstoff, an der Anode neben Chlor aus Chloridlösungen häufig Sauerstoff vom Strome abgeschieden; in solchen Fällen wird also nicht die theoretische Stromausbeute an Zink oder Chlor erhalten, sondern an Stelle eines gewissen Teiles der nach der Strommenge zu erwartenden Zink- oder Chlormenge erscheint eine äquivalente Wasserstoff- bzw. Sauerstoffmenge.

Ein anderer Fall ist der, daß ein vom Strome primär erzeugter Stoff mit dem Wasser der Lösung oder mit anderen in ihr vorhandenen Stoffen in chemische Wechselwirkung tritt; derartig bei Elektrolysen auftretende Produkte werden sekundäre Produkte genannt; da sie ihrer Menge nach mit den bei ihrer Erzeugung verbrauchten primären Produkten im Verhältnis der chemischen Aequivalente stehen, so sind auch ihre Mengen der Strommenge äquivalent. So verläuft der kathodische Vorgang bei der Elektrolyse eines Kalisalzes so, als schiede der Strom primär Kalium ab, und als lieferte dieses alsbald mit Wasser nach der Gleichung $K + H_2O \rightarrow KOH + H$ Wasserstoff und Kali. An Stelle von 1 Aequivalent K entsteht hier also sowohl 1 Aequivalent H wie auch ein Aequivalent KOH gleichzeitig; ähnlich tritt durch einen erst später zu schildernden Vorgang an der Anode sowohl Sauerstoff wie freie Säure auf, wiederum jedes in einer der Strommenge äquivalenten Menge. Würde ferner etwa die Lösung an der Kathode einen reduzierbaren Körper enthalten, so könnte dieser Wasserstoff verbrauchen, und an Stelle des freien Wasserstoffs träte dann das Reduktionsprodukt als Ergebnis der Stromwirkung auf; aber seine Entstehung brauchte die Wasserstoffentwicklung nicht ganz zu unterdrücken, sie kann sie gegebenenfalls auch nur vermindern; es entständen dann Wasserstoff und Reduktionsprodukt, daneben etwa Kalihydrat in solchen Mengen, daß die Summen der Aequivalente der beiden ersten gleich der Zahl der Aequivalente Alkali wären.

Meist ist es ein einziges Produkt, welches man durch einen Elektrodenvorgang zu gewinnen wünscht, und die daneben auftretenden Stoffe sind mehr oder weniger unerwünschte, häufig nicht oder schwer verwertbare Nebenprodukte, deren Menge man möglichst einzuschränken bemüht ist; man strebt, die wirkliche Stromausbeute an dem gewünschten Körper der theoretischen tunlichst nahe zu bringen. Es ist stets eine sehr wichtige Aufgabe, die von einem bestimmten elektrolytischen Prozeß gelieferte Stromausbeute, welche stets in Prozenten der theoretischen ausgedrückt wird, zu erfahren. Dazu bedarf es der analytischen Feststellung der vom Strom gelieferten Stoffmenge und der Ermittlung der hierzu verbrauchten Strommenge.

4. Messung der Strommenge mittels der Coulometer (Voltameter).

Die Bestimmung der Strommenge erfolgt im Laboratorium beim genauen Studium elektrochemischer Prozesse durch Einrichtungen, welche früher als Voltameter, neuerdings, einem Vorschlage von TH. RICHARDS[1]) zufolge, sachgemäßer als Coulometer bezeichnet werden. Coulometer sind elektrolytische Zersetzungszellen, deren Beschickung und Anordnung gewährleistet, daß in ihnen nur ein einziger elektrochemischer Vorgang stattfindet, dessen Produkt leicht und genau quantitativ ermittelt werden kann. Die meist benutzten derartigen Instrumente sind das Silbercoulometer, das Kupfercoulometer, das Knallgascoulometer. Seien z. B. im Kupfercoulometer an der Kathode p g Kupfer abgeschieden, während bei einer in den gleichen Stromkreis dahintergeschalteten Elektrolyse q g eines Stoffes vom Aequivalentgewicht A durch den Strom erzeugt wurden, so gibt, da das Aequivalentgewicht des Kupfers 31,79 beträgt, die Proportion

$$\frac{p}{31{,}79} : \frac{q}{A} = 100 : x$$

in x den prozentischen Wert der vorliegenden Stromausbeute.

Damit die genannten Coulometer der Bedingung genügen, daß in ihnen nur ein einziger Vorgang stattfindet, und damit die von ihm gelieferten Produkte ohne Verlust ihrer Menge nach ermittelt werden können, bedarf es stets der Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, deren Feststellung nicht ohne Mühe erfolgt ist; ihre Begründung kann zumeist erst später gegeben werden.

Für alle Strommessungen, bei denen es auf höchste Genauigkeit ankommt, zumal bei der Bestimmung sehr kleiner Strommengen, bedient man sich des Silbercoulometers. In diesem dient die an der Kathode niedergeschlagene Menge Silber zur Messung der Strommenge. Für die Festlegung des Coulombs bzw. Amperes sind seine Angaben grundlegend. Es sind daher, zumal an den verschiedenen staatlichen Meßämtern, sehr sorgfältige Untersuchungen über die Fehlerquellen und Fehlergrenzen dieses Instruments angestellt worden.[2]) Die mit ihm gewonnenen Ergebnisse dürfen bei sorgfältigem Arbeiten als einwandfrei gelten, wenn dabei nach folgenden Grundsätzen[3]) verfahren wird. Den Elektrolyten bildet eine Lösung von 20 bis 40 Teilen reinsten Silbernitrates in 100 Teilen Wasser; als Kathode dient ein Platintiegel, die Anode besteht aus Feinsilber. Zur Erzielung weitestgehender Genauigkeit darf der gleiche Elektrolyt nicht länger benutzt werden, als bis aus ihm im ganzen 3 g Silber auf 100 ccm abgeschieden sind; ferner soll die Stromdichte an der Kathode 0,02 Amp/qcm und an der Anode 0,2 Amp/qcm nicht überschreiten. Um die Stromdichte über die Anode möglichst gleichförmig zu machen, gibt man ihr die Gestalt eines kurzen, breiten, unten abgerundeten Zylinders, der an seiner oberen Stirnfläche durch einen eingeschraubten Platindraht getragen wird, hängt unter sie zum Auffangen etwa ab-

---

[1]) Z. phys. Ch. **41**, 302 (1902), Fußnote.

[2]) Literatur bis 1910 s. Z. phys. Ch. **76**, 643; später F. LAPORTE u. P. DE LA GORCE, Compt. rend. **150**, 278 (1910); H. HAGA u. J. BOEREMA, Proc. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 1910, 587; J. S. LAIRD u. G. A. HULETT, Trans. Am. Electroch. Soc. **22**, 345 u. G. D. BUCKNER u. G. A. HULETT, ebenda **22**, 367 (1912); E. B. ROSA, N. E. DORSEY u. J. M. MILLER, Bull. Bur. of Stand. Washington **8**, 269 (1912); E. B. ROSA, G. W. VINAL, A. S. Mc. DANIEL, ebenda **9**, 151, 209, 493 (1912); Chem. Z. 1914, 1, 730—732; St. J. BATES u. G. W. VINAL, Jour. Am. Chem. Soc. **36**, 916 (1914); G. A. HULETT u. G. W. VINAL, Jour. Phys. Chem. **19**, 173 (1915); G. W. VINAL u. WM. H. BOVARD, Jour. Am. Chem. Soc. **38**, 496 (1916); W. M. BOVARD u. G. A. HULETT, Jour. Am. Chem. Soc. **39**, 1077 (1917); TH. W. RICHARDS u. F. O. ANDEREGG, Jour. Am. Chem. Soc. **37**, 7 (1915); W. JAEGER u. H. v. STEINWEHR, Z. Instrumentenk. **35**, 225 (1915). Ueber die Theorie der Vorgänge im Silbercoulometer s. unten Kap. 11, 2, b, IV.

[3]) Vgl. die Vorschriften der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zur Feststellung des Ampere; Elektrotechn. Z. **22**, 435 u. 531 (1901).

fallender Teilchen ein Glasbecherchen und benutzt einen weiten, nicht zu tiefen Platinbecher als Kathode.[1]) Steht nur die übliche, tiefe Form der Platintiegel zur Verfügung, so wendet man einen z. B. 5 mm starken Feinsilberstab als Anode an. Da dieser sich im Gebrauch zuspitzt, die Stromdichte an ihm also ungleichförmig wird, muß man, um die dadurch bedingten Aenderungen der Anodenlösung für die Erscheinungen an der Kathode unschädlich zu machen, die Anode mit einer kleinen zylindrischen Tonzelle umgeben: eine PUKALLSCHE Zelle von 50 mm Höhe und 20 mm Weite und 1 mm Wandstärke hängt man dann an einen isolierten Platindraht in einen 120 cm fassenden, hohen Platintiegel.[2]) Ist nicht der allerhöchste Grad von Genauigkeit erforderlich, so genügt auch ein kleinerer Platintiegel, in welchem eine mit Fließpapier oder Seide umhüllte Feinsilberanode eingehängt ist; dann kann auch von der Benutzung häufig frisch bereiteten Elektrolyts abgesehen werden; doch muß man alsdann darauf gefaßt sein, etwa 0,03 bis 0,06% zu hohe Werte zu finden. Das Silber scheidet sich an der Kathode in weißlichen Kristallnadeln ab; man wäscht den Niederschlag mit kaltem, schließlich 70 bis 90° warmem Wasser, spült ihn mit Alkohol und trocknet ihn bei 160°.

Bei präparativen Arbeiten dient in den weitaus meisten Fällen mit großem Vorteil das durch die Bequemlichkeit seiner Handhabung ausgezeichnete Kupfercoulometer,[3]) bei welchem man das Gewicht des an der Kathode aus Sulfatlösung niedergeschlagenen Kupfers zur Bestimmung der verbrauchten Strommenge benutzt. Der Apparat wird zweckmäßig so hergerichtet, daß man an den Breitseiten eines rechteckigen Glastroges zwei in Pergamentpapier gehüllte Bleche aus gewöhnlichem Handelskupfer anbringt, welche, miteinander parallel geschaltet, als Anode dienen. In der Mitte zwischen ihnen und parallel zu ihnen hängt ein als Kathode dienendes, dünnes Kupferblech an einem Kupferdraht.[4]) Der Elektrolyt besteht aus einer 125 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 50 g H_2SO_4 in 1 l enthaltenden Lösung, welcher man, wie OETTEL zweckmäßig gefunden hat, noch 50 g Alkohol zusetzt, wenn das Kupfercoulometer bei kleineren Stromstärken (unter 1 Ampere) möglichst genaue Angaben liefern soll. Wichtig ist die richtige Wahl der Größe der Kathode; ihre beidseitige Oberfläche muß so bemessen sein, daß bei Benutzung des genannten Elektrolyten auf 1 qcm nicht mehr als 0,02 bis bis 0,03 Ampere und nicht weniger als 0,005 Ampere, am besten 0,01 bis 0,015 Ampere, kommen. Vernachlässigt man dies, so wird entweder das Kupfer in lockerer, zur genauen Wägung wenig geeigneter Form niedergeschlagen, oder sein Gewicht erscheint zu gering. Da bei der Betätigung des Kupfercoulometers zumal bei größerer Stromstärke der Elektrolyt sich leicht entmischt, indem seine oberen Schichten sich verdünnen, und dadurch hier die Gefahr lockerer Metallabscheidung steigt, tut man gut, bei jeder auf längere Versuchsdauer berechneten Benutzung des Kupfercoulometers für ein Rührwerk Vorsorge zu treffen.[5]) Bei normalem Verlauf der Kupferabscheidung auf der Kathode erscheint das Metall als dichter, nahezu glatter, schön hellrosa gefärbter Niederschlag, den man nach Schluß des Versuches nur abzuspülen, und bei weniger feinen Versuchen mit einem Tuch, sonst durch kurzes Einstellen in ein etwa 100° heißes Luftbad zu trocknen braucht.

Auch einige anderen chemischen Elemente, welche vom Strome rein abscheidbar und dabei ihrem Gewicht nach leicht genau zu ermitteln sind, hat man zur

---

[1]) F. KOHLRAUSCH, Ann. Phys. [4], 26, 580 (1908).

[2]) TH. W. RICHARDS u. G. W. HEIMROD, Z. phys. Ch. 41, 302 (1902).

[3]) F. OETTEL, Chem.-Ztg. 17, 543 und 577 (1893); F. FOERSTER und O. SEIDEL, Z. anorgan. Ch. 14, 106 (1897); F. FOERSTER, Z. Elektroch. 3, 479 und 493 (1897); TH. RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD, Z. physik. Ch. 32, 321 (1900). Die Theorie der Vorgänge im Kupfercoulometer s. unten Kap. 12, 2, c.

[4]) Vgl. E. MÜLLER, Elektrochemisches Praktikum, 2. Aufl., Dresden 1919 bei TH. STEINKOPF, S. 21.

[5]) Eine Vorrichtung hierfür s. Z. Elektroch. 12, 184—185 (1906).

Bestimmung von Strommengen zu benutzen versucht: sehr genaue Bestimmungen erlaubt das Jodcoulometer[1]) oder das Cadmiumcoulometer,[2]) weniger genaue das Quecksilber-[3]) oder das Bleicoulometer.[4]) Vor den obengenannten aber bieten sie keine Vorteile.

Eine besondere Form der Verwendung findet das Knallgascoulometer. Bei ihm bestimmt man zur Strommessung die Menge des aus Natronlauge vom Strom entwickelten Wasserstoff-Sauerstoffgemisches. Man stellt den Apparat her, indem man möglichst chloridfreie, etwa 15%ige Natronlauge in einen durch einen Gummistopfen verschließbaren Glasbecher bringt und durch den Gummistopfen außer dem Gasableitungsrohr zwei Elektrodenbleche luftdicht hindurchführt. Diese bestehen bei Stromstärken von 0,5 Ampere abwärts zweckmäßig aus 10 qcm großen Platinblechen; bei größeren Stromstärken können nach F. Oettel[5]) Nickelbleche von entsprechenden Abmessungen verwendet werden, welche man, zumal für Benutzung größerer Stromstärken, am besten in Gestalt zweier konzentrischen Zylinder benutzt.

Würde man das Knallgascoulometer etwa gleich dem Kupfercoulometer zur Messung der während eines elektrolytischen Versuchs verbrauchten Gesamtstrommenge benutzen, so würde es keinen Vorteil bieten.[6]) Dagegen bietet das Knallgascoulometer die Möglichkeit, in dem Falle, daß bei einer Elektrolyse Wasserstoff oder Sauerstoff entstehen, die in irgend einem Zeitpunkte herrschende Stromausbeute zu bestimmen. Man versieht dazu auch die Versuchszelle mit einem die Elektroden tragenden, dicht schließenden, von einem Gasableitungsrohr durchsetzten Gummistopfen. Will man in irgendeinem Augenblick die in der Zelle herrschende Stromausbeute bestimmen, so fängt man jetzt die aus ihr und die aus dem im gleichen Stromkreise befindlichen Knallgascoulometer entweichenden Gase gleichzeitig und gleich lange in zwei unter Wasser tauchenden, oben mit Hahn verschlossenen Gassammelrohren auf, mißt dann, nach gleichzeitigem Abbruch des Gasaufsammelns beide Gasmengen nacheinander, z. B. mittels einer Hempelschen Bürette[7]) und ermittelt im Zellgase durch Analyse den Sauerstoff, während der Rest die Wasserstoffmenge angibt. Der Vergleich der Wasserstoff- und Sauerstoffmengen mit den gleichzeitig vom Knallgascoulometer gelieferten gibt die Stromausbeute.

Handelt es sich z. B. um die Herstellung eines Oxydationsproduktes, welches an der Kathode von dem dort sich entwickelnden Wasserstoff auch reduziert werden kann, und seien auf 60,0 ccm Coulometerknallgas in einem bestimmten Stadium der Elektrolyse 42,5 ccm Zellengas mit 5,7 ccm Sauerstoff gesammelt worden, so ergibt sich hieraus die Stromausbeute durch folgende Ueberlegung: Im Zellengase befinden sich 42,5—5,7 = 36,8 ccm Wasserstoff, also um 3,2 ccm weniger als im Coulometerknallgase, welches hier aus 40 ccm Wasserstoff und 20 ccm Sauerstoff bestand. Es sind also in der Zelle 8% des der Strommenge entsprechenden Wasserstoffes nicht entwickelt, also auch 8% des Stromes in der Zelle

---

[1]) E. W. Washburn u. St. J. Bates, Trans. Am. Electroch. Soc. **22**, 397 (1912); vgl. auch H. Danneel, Z. Elektroch. **4**, 155 (1897); St. J. Bates u. G. W. Vinal, Jour. Am. Chem. Soc. **36**, 916 (1914).

[2]) J. S. Laird u. G. A. Hulett, Trans. Am. Electroch. Soc. **22**, 385 (1912).

[3]) W. Bolton, Z. Elektroch. **2**, 74 (1895).

[4]) F. Fischer, K. Thiele u. B. Maxted, Z. anorg. Ch. **67**, 302 u. 339 (1910).

[5]) Z. Elektroch. **1**, 355 (1894).

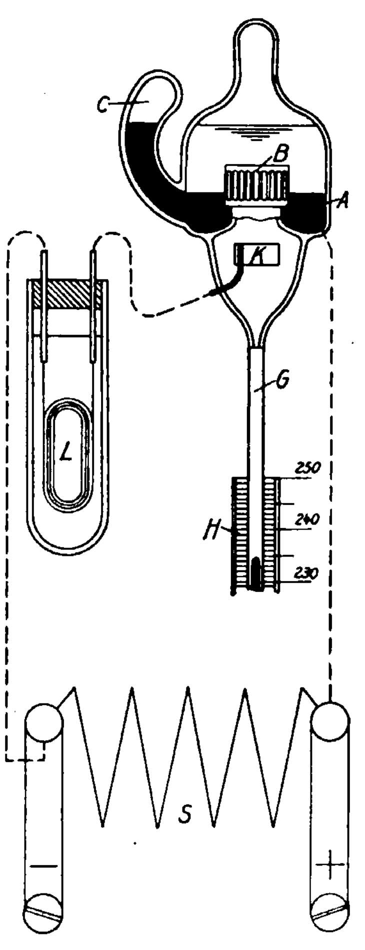
[6]) Dagegen ist es mit Vorteil durch einen einfachen Kunstgriff, welcher nach Ostwald eine Gasentwicklungsgeschwindigkeit an einem Manometer ablesen läßt, als „Amperemanometer" von G. Bredig und O. Hahn zu einem einfachen und leicht herstellbaren Amperemeter mit auswechselbaren Meßbereichen umgestaltet worden. Vgl. Z. Elektroch. **7**, 279 (1900).

[7]) Eine Vorrichtung, welche Auffangen und Messen der Gase in den gleichen Rohren und damit ein rasches Arbeiten gestattet, beschreiben J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2219 (1900), sowie E. Müller und H. Schellhaas, Z. Elektroch. **13**, 258 (1907); vgl. auch E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 132, samt Z. Elektroch. **26**, 76 (1920).

anders, d. h. zu irgendwelchem Reduktionsvorgange verbraucht worden, welcher anodisch entstandene Oxydationsprodukte wieder beseitigt hat. An der Anode hätte, wenn hier aller Sauerstoff, also auch alle Stromarbeit, zu einer Oxydation verbraucht worden wäre, gar kein Sauerstoff auftreten dürfen; tatsächlich wurden aber in der Zelle 5,7 ccm Sauerstoff, d. h. 28,5% des im Coulometerknallgase vorhandenen, entwickelt, es gingen also in der Zelle an der Anode durch Sauerstoffentwicklung 28,5% des Stromes für den Oxydationsvorgang verloren. Da außerdem die Reduktion an der Kathode 8% der anodischen Arbeit wieder rückgängig machte, betrug der ganze Stromverlust bei der elektrolytischen Oxydation 36,5%, und nur 63,5% des Stromes trugen im untersuchten Falle zur Vermehrung der Menge des gewünschten Oxydationsproduktes bei.

Diese außerordentlich bequeme und vielseitiger Anwendung fähige Arbeitsweise wurde zuerst auf Veranlassung von W. Hempel von J. Fogh bei Untersuchung der Alkalichloridelektrolyse 1889 angewandt und später von F. Oettel weiter durchgebildet;[1]) für die Verfolgung elektrolytischer Reduktionen oder Oxydationen wurde sie zuerst von K. Elbs[2]) benutzt.

In der Technik ersetzt man die Bestimmung der Strommenge durch Feststellung der mittleren Stromstärke und deren Multiplikation mit der zur Elektrolyse verbrauchten Zeit; genauer ist ihre Ausführung mittels der Amperestundenzähler. Dank ihrer einfachen Art des Arbeitens würden sich Coulometer hierzu gut eignen, wenn die vom Strome abgeschiedene Stoffmenge nicht, wie Edison ursprünglich anstrebte, durch eine immerhin umständliche Wägung, sondern durch eine einfache Volumenablesung zu bestimmen wäre. Gasmessungen sind hierbei aus mannigfachen Gründen unzweckmäßig; dagegen hat sich die Volumenmessung kathodisch abgeschiedenen Quecksilbers als bequem und sicher durchführbar erwiesen. Eine hierfür von A. Wright getroffene Anordnung wird durch Fig. 40 veranschaulicht. Ein eigenartig gestaltetes Glasgefäß *A* enthält in einem ringförmigen Raume das als Anode dienende Quecksilber; darunter befindet sich die Kathode *K*; der Strom wird beiden durch eingeschmolzene Platindrähte zugeführt. Ein Zaun von Glasstäben *B* verhindert mechanisches Uebertreten des Quecksilbers zu *K*; das Metall, welches aus der das Glasgefäß füllenden Lösung hier abgeschieden wird, fällt als feiner Sprühregen herab und sammelt sich im Rohr *G*; an einer Skala kann hier seine Volumenzunahme abgelesen werden. Diese ist so geeicht, daß man unmittelbar Amperestunden oder, wenn bei bekannter, unveränderter Spannung die Stromentnahme erfolgte, auch Wattstunden abliest. Hat sich im Laufe des Gebrauchs *G* mit Quecksilber gefüllt, so kippt man den Apparat für einen Augenblick so, daß alles Quecksilber nach *C* zurückfließt.[3]) Da die Ab-



Figur 40.

[1]) Z. Elektroch. 1, 355 (1894).
[2]) J. prakt. Ch. 43, 39 (1891).
[3]) Vgl. hierzu D. R. P. 245911 (1910).

scheidung auch kleiner Quecksilbermengen für eine hinreichend sichere Volumenablesung genügt, und schwache Strombelastung für den störungsfreien Verlauf der gewünschten Elektrolyse erforderlich ist, wird der eigentliche Meßapparat in einen Nebenschluß gelegt, während der Hauptstrom durch das Konstantanblech *S* fließt. Der Gesamtwiderstand des Nebenschlusses ist so abgeglichen, daß 0,01 bis 0,02 Ampere hindurchgehen. Temperatursteigerung durch die Stromwärme würde freilich den Elektrolytwiderstand verkleinern und damit die Stromstärke im Nebenschluß steigern. Deshalb ist der Vorschaltwiderstand *L* aus Nickel und Manganin hergestellt, von denen ersteres verhältnismäßig stark mit steigender Temperatur seinen Widerstand erhöht und bei richtiger Abgleichung die Aenderung des Elektrolytwiderstandes kompensiert, das Widerstandsverhältnis zwischen Haupt- und Nebenschluß also konstant erhält.

Wright benutzte als Elektrolyten Merkuronitratlösung. Diese ist aber mit Quecksilber nicht im Gleichgewicht und scheidet allmählich basische Salze ab, so daß der Zähler mit der Zeit unbrauchbar wird. H. S. Hatfield,[1]) der auf Veranlassung der Reason Manufacturing Co. unter R. Abegg die Eignung der verschiedensten Quecksilbersalze für Coulometerlösungen studierte, hat diesen Uebelstand durch Anwendung einer Kaliumquecksilberjodidlösung mit 0.5 HgJ_2 auf 5 KJ (225 g HgJ_2 und 750 g KJ in 1 l) beseitigt. Da aber das aus einer Merkurilösung vom Strome niedergeschlagene Quecksilber Platin benetzt und nur von Zeit zu Zeit in Tropfen abfällt, während es merkwürdigerweise aus Merkurolösung in feinen Tröpfchen von einer Platinkathode herabrieselt, wurde das von Wright als Kathode benutzte Platin durch Iridium ersetzt, welches auch in Merkurilösung, solange diese nicht sauer ist, das Quecksilber nicht festhält.[2]) Aber auch dieses neigt bei höheren Belastungen leicht zur Amalgamierung. Es wurde daher eine wesentliche Verbesserung und Verbilligung erreicht, als es der Firma Schott & Genossen gelang, das Iridium durch Kohle zu ersetzen, dadurch, daß die großen Schwierigkeiten, die die Abdichtung der Stromzuführungen zur Kohle gegen den Elektrolyten bietet, erfolgreich überwunden wurden.[3]) Indem schließlich als Glasmaterial Jenaer Thermometerglas benutzt wird, ist der Elektrolytzähler zu einem durchaus dauerhaften Meßinstrument geworden, welches von der Firma Schott & Genossen in Jena als Stiazähler in den Handel gebracht wird und schon verbreitete Anwendung gefunden hat. Die Firma gewährleistet eine Fehlergrenze von ± 3% im Mittel, zwischen $^1/_{10}$-Belastung und Vollast, eine bei zahlreichen technischen Anwendungen durchaus genügende Genauigkeit.

5. Verteilung der Stromarbeit auf mehrere Bäder.

Kennt man für einen elektrolytischen Prozeß die Stromausbeute, mit welcher er unter gegebenen Umständen durchgeführt werden kann, so ergibt sich ohne weiteres die Stromstärke, welche anzuwenden wäre, um bei technischem Betriebe des Prozesses eine gewünschte Tagesproduktion zu erzielen. Da diese aber mindestens nach Hunderten von Kilogrammen meist zählen wird, so würden sich, da 24 Amperestunden nach der Uebersicht auf S. 44 nur bei den schwersten Stoffen etwa 100 g, meist aber viel weniger liefern, stets Stromstärken von mindestens einigen Tausenden Ampere ergeben. Andererseits aber erfordern die gewöhnlich technisch ausgeführten Elektrolysen selten eine Spannung über 5 Volt, häufig eine geringere. Unter solchen Verhältnissen wäre aber die Stromerzeugung und -fortleitung schon eine wenig bequeme und recht teure. Man hilft sich, wie schon oben (S. 35) gesagt, dadurch, daß man die Elektrolyse nicht in einem einzigen

[1]) Z. Elektroch. **15**, 728 (1909); D. R. P. 213689 (1906).
[2]) R. Abegg, Reason Manufacturing Co. und H. St. Hatfield, D.R.P. 186878 (1905).
[3]) D. R. P. 268061 (1912); 279253 (1913).

Bade (wie die Technik die Zersetzungszelle nennt,) sondern gleichzeitig in einer ganzen Anzahl von Bädern vor sich gehen läßt und diese h i n t e r e i n a n d e r schaltet.

Seien n Bäder vorhanden, so wird in jedem von ihnen nur $1/n$ der gewünschten Tagesproduktion zu entstehen brauchen, und infolge ihrer Schaltung wird der von einem zum anderen Bade fließende Strom nur die $1/n$ der gesamten Tagesproduktion entsprechende Stärke zu besitzen haben. Jedes der Bäder aber verlangt gleiche Spannung, deren Gesamtbetrag jetzt also das n-fache der von einem Bade verbrauchten ist. Die aufzuwendende elektrische Arbeit ist also, wie es auch selbstverständlich ist, nicht geändert worden, wenn man sie eine bestimmte Leistung statt in einem einzigen Bade in einer Anzahl hintereinander geschalteter Bäder vollbringen läßt; aber die dadurch veranlaßte Erhöhung der Spannung und die ihr entsprechende Verminderung der Stromstärke hat für die Erzeugung und Fortleitung des Stromes sehr viel günstigere Verhältnisse geschaffen. Natürlich wird man, sobald diese erreicht sind, weitere Vermehrung von Spannung und Bäderzahl und Verminderung der Stromstärke unterlassen; denn je mehr Bäder vorhanden sind, um so umständlicher ist der Betrieb, und je größer die angewandte Spannung ist, um so eher können die trotz sorgfältig isolierter Aufstellung in elektrochemischen Betrieben schwer ganz zu verhütenden Stromverluste durch Erdschluß eintreten.[1])

6. Kapazität galvanischer Elemente.

Ebenso wie für den Umsatz von elektrischer in chemische Energie gilt das Faradaysche Gesetz auch für die umgekehrte Umwandlung, welche, wie wir später noch eingehend erörtern werden, die Ursache der Stromerzeugung in galvanischen Elementen ist. Die Strommenge, welche ein Element zu liefern vermag, ist also bedingt durch die Menge der zu dem stromliefernden chemischen Vorgange befähigten, im Element vorhandenen Stoffe; auf je 1 Grammäquivalent der am positiven und am negativen Pol sich betätigenden a k t i v e n M a s s e liefert das Element 96500 Coulombs; die gesamte Strommenge, welche ein Element geben kann, nennt man seine K a p a z i t ä t.

Sei C die Kapazität eines galvanischen Elementes und E seine EMK, so vermag es an elektrischer Arbeit den Betrag $E \cdot C$ zu liefern. Sind n solcher Elemente vorhanden, so steht der Arbeitsbetrag $n \cdot E \cdot C$ zur Verfügung. Diesen Betrag können wir je nach Bedarf auf zwei Weisen nutzbar machen, welche durch die Schreibweise $(nE)\,C$ bzw. $E\,(nC)$ anzudeuten sind. Den ersteren Fall kann man, wie früher (S. 9) schon angegeben ist, durch Hintereinanderschaltung aller n Elemente verwirklichen, wodurch ja eine Steigerung der EMK des Stromkreises auf den n-fachen Betrag herbeigeführt wird, während, wie man sieht, die Kapazität, welche zur Verwendung gelangt, nur die eines einzigen Elementes ist. Der zweite Fall wird erreicht durch Nebeneinanderschalten aller Elemente, wodurch ja die EMK des Stromkreises gegenüber der Anwendung eines Elementes keine Aenderung erfährt; dagegen besteht, wie wir nun sehen, der Erfolg der Parallelschaltung darin, daß die n-fache Kapazität eines Elementes zur Verfügung steht, also etwa eine gewünschte Stromstärke n mal so lange Zeit entnommen werden kann als aus einem Elemente.

Die beiden genannten Fälle sind offenbar nur zwei Grenzfälle; allgemein läßt sich der Betrag nEC in $(n_1 E) \cdot (n_2 C)$ zerlegen, wo $n_1 \cdot n_2 =$ ist, d. h. man kann von n Elementen n_1 hintereinander, und von diesen Reihen dann n_2 nebeneinander schalten. Unter Berücksichtigung der Wirkungen von Hinter- und

[1]) Weitere allgemeine Gesichtspunkte für den Betrieb elektrochemischer Anlagen s. Kap. 5.

Nebeneinanderschaltung kann also mit n Elementen sehr verschiedenen Bedürfnissen an Spannung und Kapazität genügt werden.

Die Stromstärke, welche ein galvanisches Element zu liefern vermag, ist gegeben durch die in der Zeiteinheit reagierende Menge der stromliefernden Substanzen. Da nun die bei einem chemischen Vorgange in der Zeiteinheit umgesetzte Substanzmenge seine Geschwindigkeit ist, und diese wichtige Größe sehr verschieden sein kann, je nach der Natur der reagierenden Stoffe und je nach den äußeren Umständen, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit der stromliefernden Vorgänge je nach der Natur der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe wechseln können. Ein galvanisches Element wird aber nur dann beliebig hohe Stromstärken liefern, wenn die Geschwindigkeit der in ihm sich abspielenden elektrochemischen Vorgänge eine außerordentlich große ist. Erfährt diese aber durch die Natur jener Vorgänge eine Beschränkung, so ist auch die aus dem Element auf längere Zeit zu gewinnende Stromstärke eine begrenzte. Für die Beurteilung elektrochemischer Vorgänge wird also ebenso wie für andere chemische Vorgänge die Berücksichtigung ihrer Geschwindigkeit von Bedeutung sein; es wird später mehr hiervon die Rede sein.

Kapitel 3.

Theoretische Folgerungen aus dem Faradayschen Gesetz. Die elektrolytische Dissoziationstheorie.

1. Ueber die Ionen und das Vorhandensein freier Ionen in Elektrolyten.

Das FARADAYsche Gesetz lehrt, daß der elektrische Strom von den Elektroden in einen Leiter zweiter Klasse nur unter gleichzeitigen substantiellen Aenderungen an den Elektroden, und nur infolge dieser Aenderungen, eintreten kann.

Andererseits aber weiß man auch, daß der Strom von den Elektroden aus den ganzen Elektrolyten durchfließt. Denn, wie schon DAVY fand, wirkt ein isolierter, zwischen die Elektroden in eine Strombahn eintauchender metallischer Leiter an seiner der Kathode zugewandten Seite wie eine Anode und an der entgegengesetzten wie eine Kathode; er muß also auch seinerseits vom Strome getroffen sein, und dies zeigt, daß der Strom nicht etwa an den Elektroden verharrt, sondern auch in der Lösung dahinfließt. Einen in der beschriebenen Weise in einem Elektrolyten angeordneten metallischen Leiter nennt man einen Mittelleiter; es wird später mehrfach gezeigt werden, daß und welche praktische Anwendung die Anordnung von Mittelleitern finden kann.

Wenn nun der Uebergang des Stromes aus den Elektroden in den Elektrolyten nur infolge der Abscheidung von Materie aus dem Elektrolyten erfolgt, so wird, da diese durch Zufuhr aus den den Elektroden ferner liegenden Teilen der Lösung ergänzt werden muß, der Stromdurchgang durch den Elektrolyten nur infolge der Bewegung materieller, der Lösung entstammender Teilchen vor sich gehen. Diesen Vorgang kann man sich dadurch ermöglicht denken, daß diese Teilchen elektrische Ladungen durch die Lösung befördern können. FARADAY hat hierzu befähigte Teilchen Ionen genannt (von ἰών = wandernd). Die Bewegung dieser materiellen Teilchen unter einem Spannungsgefälle ist also die oben bei der Definition der Leiter zweiter Klasse erwähnte materielle Veränderung, in welcher der Stromdurchtritt durch derartige Leiter besteht.

Den beiden entgegengesetzten Elektrizitätsarten entsprechend muß man die Existenz auch zweier entgegengesetzt gearteten Ionenarten annehmen: diejenigen, welche negative Ladungen transportieren, also in der Richtung des negativen Stromes von der Kathode zur Anode sich unter einem elektrischen Spannungsgefälle bewegen, nennt man die Anionen, und die zum Transport positiver Ladungen befähigten Ionen die Kationen, welche also von der Anode zur Kathode, der Richtung des positiven Stromes folgend, zu wandern vermögen.

Die Ionen, welche sich auf eine Elektrode hin bewegen, werden offenbar mit den an dieser Elektrode vom Strome abgeschiedenen Produkten in Zusammenhang stehen; zwar brauchen sie mit ihnen keineswegs identisch zu sein, wohl aber werden sie ihrer allgemeinen chemischen Natur nach mit ihnen übereinstimmen. Da nun die an den Elektroden primär auftretenden Produkte chemisch

einfacher sind als die dem Strom unterworfenen Molekeln, so werden wir in den Ionen offenbar einfachere Spaltstücke der gelösten Molekeln zu erblicken haben. Kationen werden dann Wasserstoff, Metalle oder solche Radikale bilden, welche, wie das Ammonium, chemisch den Metallen gleichartig sind, während die in Säuren, Salzen und Basen an jene gebundenen Elemente, z. B. die Halogene, oder die diesen chemisch gleichartigen Radikale, die Säureradikale, die Rolle der Anionen übernehmen werden.

Salze, zu denen man, allgemein gesprochen, auch die Säuren und die Basen, als die Wasserstoffverbindungen der Säureradikale oder als die Hydroxylverbindungen der Metalle, rechnen darf, verhalten sich nun bei gegenseitigen chemischen Umsetzungen stets so, als beständen sie aus zwei Teilen, dem metallischen Teil und dem Säureradikal, von denen sie jedes gegen einen wesensverwandten Teil austauschen können. Man kann daher, wie es HITTORF zuerst tat, die Art der Ionen, welche von Salzen geliefert werden können, in der Weise kennzeichnen, daß die Teile, welche von den Salzmolekülen bei doppelter chemischer Umsetzung untereinander ausgetauscht werden können, die für den Stromtransport durch die Lösungen dieser Salze anzunehmenden Ionen sind.

Bezeichnet man mit + die zur Aufnahme positiver Ladungen befähigten Kationen, mit − die sich negativ ladenden Anionen, so zeigen folgende Beispiele, welche Ionen einige Salze bilden können:

$$KCl \rightarrow K^{+} \text{ und } Cl^{-},$$
$$AgNO_3 \rightarrow Ag^{+} \text{ ,, } NO_3^{-},$$
$$CH_3COOH \rightarrow H^{+} \text{ ,, } CH_3COO^{-},$$
$$LiOH \rightarrow Li^{+} \text{ ,, } OH^{-},$$

Da nun aber nach dem FARADAYschen Gesetze mit dem Uebertritt von 96 500 Coulombs von einer Elektrode in die Lösung stets die Abscheidung eines Grammäquivalentes irgendeines Stoffes verbunden ist, so kann man auch sagen, daß jedes Grammäquivalent eines Ions einer Elektrode 96 500 Coulombs der an ihr aus der Lösung anlangenden Elektrizitätsart zuführt und diese Elektrizitätsmenge durch die Lösung hindurch zu transportieren vermag. Mit den chemischen Symbolen bezeichnet man nun nicht nur S t o f f a r t e n, sondern auch S t o f f m e n g e n. Bedeutet also z. B. K ein Grammatomgewicht Kalium, so nimmt auch das + am Ionenzeichen die Bedeutung einer Quantität an, nämlich derjenigen Menge positiver Elektrizität, welche mit einem Grammatomgewicht Kalium vereinigt ist, d. h. 96 500 Coulombs; bei Cl− würde dann das − die gleiche Menge negativer Elektrizität auf dem Grammatomgewicht des Chlors bedeuten. Zur Vereinfachung der Bezeichnungsweise ist man übereingekommen, an Stelle eines +-Zeichens einen Punkt und an Stelle eines —-Zeichens einen Strich den chemischen Symbolen beizufügen; es bezeichnet also $K^{\cdot}$ ein Grammion Kalium, Cl' ein Grammion Chlor.

Mehrwertige Atome können nun soviel Ladungseinheiten enthalten, als sie Wertigkeiten besitzen; man drückt dies dadurch aus, daß man ihrem chemischen Zeichen soviel $^{\cdot}$ oder $'$ zufügt, als die Atome oder Radikale Wertigkeiten besitzen:

$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^{\cdot} + SO_4'',$$
$$Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2NO_3',$$
$$MgC_2O_4 \rightarrow Mg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'',$$
$$Na_2PtCl_6 \rightarrow 2Na^{\cdot} + PtCl_6'',$$
$$K_4FeCy_6 \rightarrow 4K^{\cdot} + FeCy_6'''',$$
$$FeCl_2 \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2Cl',$$
$$FeCl_3 \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3Cl'.$$

Wie diese Ausführungen lehren, verlangt das FARADAYsche Gesetz, daß die zur Stromleitung in einer Lösung befähigten Stoffe, die Salze, dem Strome die für seinen Durchtritt durch die Lösung erforderlichen Transportmittel, die Ionen, zur Verfügung stellen. Darüber aber, wie die Ionen in der Lösung entstehen, sagt das FARADAYsche Gesetz nichts aus.

Es könnte möglich erscheinen, daß, etwa beim Stromeintritt, der zweite Faktor der elektrischen Energie, die Spannung, von welchem das FARADAYsche Gesetz nicht handelt, die zur Zersetzung der gelösten Stoffe in die Ionen erforderliche Zugkraft lieferte. Dann müßte für jede Verbindung der Stromdurchgang an das Vorhandensein eines Mindestspannungsunterschiedes zwischen den Elektroden gebunden sein, welcher von der chemischen Festigkeit der in der Lösung befindlichen Salze abhinge. In sehr vielen Fällen, z. B. bei Schwefelsäure oder Natronlauge zwischen Platinelektroden, hat man, wie später noch genau darzulegen sein wird, allerdings gefunden, daß der Beginn einer Elektrolyse durch das Vorhandensein solcher Minimalspannung bedingt ist; erst oberhalb von dieser ergibt sich eine von Null erheblich verschiedene Stromstärke. Oft aber, und zwar, wenn eine Lösung eines Metallsalzes mit einer Anode und einer Kathode aus eben diesem Metalle elektrolysiert wird, findet schon bei kleinstem Spannungsunterschiede zwischen den Elektroden recht merklicher Stromdurchgang statt, und die Stromstärke sinkt, dem OHMschen Gesetze gemäß, zugleich mit der Spannung dem Werte Null entgegen. In solchem Falle steht also für die Zersetzung der gelösten Salze in ihre Ionen keine Energie zur Verfügung, und da der Stromdurchgang in diesen Fällen keinen wesentlichen Unterschied gegenüber demjenigen in den erstgenannten Fällen zeigt, so folgt, wie CLAUSIUS zuerst (1857) betont hat[1]), ganz allgemein, daß überhaupt *kein Teil der Energie des Stromes zur Erzeugung der Ionen verbraucht wird*; die oft zur Elektrolyse erforderliche Minimalspannung muß andere Leistungen vollbringen, als die Salze zuerst in die Ionen zu zersetzen, und vollbringt sie auch tatsächlich, wie wir später noch sehen werden.

Wenn nun der Strom die Ionen nicht erzeugt, so muß er sie im Elektrolyten bereits vorfinden, wo er sie nach dem FARADAY schen Gesetz für seinen Durchtritt gebraucht; *es müssen also in den Leitern zweiter Klasse freie Ionen bereits vorhanden sein.*

Diese in ihrem Kerne schon 1880 von H. v. HELMHOLTZ[2]) ausgesprochene Auffassung mit aller Bestimmtheit hervorgehoben und zu einer fruchtbaren, quantitativen Theorie ausgestaltet zu haben (1887), ist das Verdienst von SVANTE ARRHENIUS.[3]) Die große Bedeutung und Tragweite dieses Gedankens ist insbesondere von W. OSTWALD schnell erkannt, durch zahlreiche Untersuchungen belegt und in weittragender Weise in ihren Folgerungen bestätigt worden.

Im Sinne obiger Ausführungen erscheint der schon von CLAUSIUS[1]) wie von HITTORF angedeutete Gedanke der Existenz freier Ionen als eine unabweisbare Folgerung aus dem FARADAYschen Gesetz. Tatsächlich ist er aber vor allem durch andere Erscheinungsreihen bei ARRHENIUS gereift. Diese lagen insbesondere auf dem Gebiete der chemischen Verwandtschaftslehre und namentlich dem der *Theorie der Lösungen*, welche von VAN'T HOFF aufgestellt war, und führten ARRHENIUS zur Aufstellung der die Lösungstheorie erfolgreich ausgestaltenden *Theorie der elektrolytischen Dissoziation.*

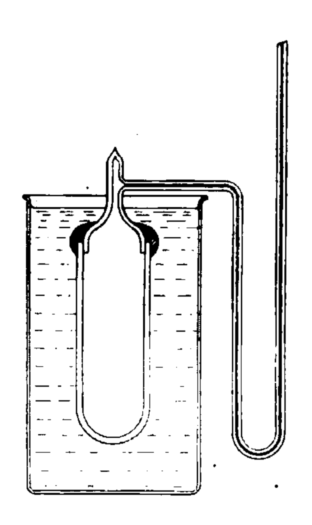
---

[1]) Ann. Phys. [2] **101**, 338 (1857).
[2]) Ann. Phys. [3] **11**, 737 (1880).
[3]) Z. phys. Ch. **1**, 631 (1887). Eine sehr anziehende, von W. OSTWALD verfaßte Schilderung der Entwicklung der Lehre von ARRHENIUS und des Zusammenwirkens beider Forscher findet sich in der Vorrede von Bd. **69** der Z. phys Ch. (1909).

2. Grundzüge der Theorie der Lösungen.[1])

Ein gelöster Stoff besitzt, VAN'T HOFFS Ueberlegungen zufolge, das Streben, sich zu verdünnen, also das Volumen, das er in der Lösung einnimmt, zu vergrößern, selbst also in immer stärker verdünnter Lösung aufzutreten. Das ganz analoge Streben, das ihr angewiesene Volumen zu vergrößern, besitzt eine Gasmasse. Sie betätigt dieses Bestreben, indem sie auf die Wände des einschließenden Gefäßes einen Druck, den Gasdruck, ausübt. Analog vermögen auch in einem Lösungsmittel gelöste Stoffe einen Druck auszuüben; diesen Druck nennt man den osmotischen Druck. Er vermag sich im allgemeinen gegenüber der in der Oberfläche des Lösungsmittels herrschenden, die Lösung zusammenhaltenden Oberflächenspannung nicht geltend zu machen, betätigt sich aber, sobald man eine Lösung mit ihrem reinen Lösungsmittel überschichtet, durch die Diffusionsvorgänge, indem jetzt gelöste Substanz, der Schwere entgegen, in das Lösungsmittel eindringt und damit nicht eher aufhört, als bis in der nunmehr ihrem Volumen nach vermehrten Lösung überall die Konzentration des gelösten Stoffes die gleiche geworden ist. Es ist das im wesentlichen ganz derselbe Vorgang, als wenn man ein in einen Behälter eingeschlossenes Gas mit einem luftleeren Raum in Verbindung setzt; es strömt dann das Gas aus jenem in diesen so lange aus, bis im ganzen Raume die Gaskonzentration, der Gasdruck, gleich geworden ist. Während dies aber sehr schnell vor sich geht, erfordert die Diffusion gelöster Stoffe wegen der deren Bewegung entgegenstehenden außerordentlich großen Reibungswiderstände sehr lange Zeit.

Der Messung unterzogen werden kann der osmotische Druck einer Lösung dank der Tatsache, daß es gewisse Membranen gibt, welche in wässeriger Lösung so gut wie ausschließlich dem Lösungsmittel, nicht aber den darin gelösten Stoffen den Durchtritt gestatten. Solche „halbdurchlässigen" Membranen sind bestimmte pflanzliche und tierische Häute (Schweinsblase), vor allem aber besitzt eine in poröser Tonschicht erzeugte Haut von Ferrocyankupfer die genannten Eigenschaften. Bringt man eine Lösung in ein mit solcher Membran versehenes Gefäß, z. B. in einen mit Ferrocyankupfer in seinen Poren ausgefüllten Tonzylinder (Figur 41), schließt diesen dicht ab durch ein Quecksilbermanometer und taucht diese Zelle in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so kann unter dem Einflusse des osmotischen Druckes der gelösten Substanz Lösungsmittel von außen in die Zelle dringen, das Volumen der Lösung vergrößern und dadurch das Quecksilber im Manometer so lange heben, bis dessen hydrostatischer Druck dem osmotischen Druck gleich geworden ist.



Figur 41.

Für wässerige Rohrzuckerlösungen stellte VAN'T HOFF[2]) nach Messungen des Botanikers PFEFFER fest, daß deren osmotischer Druck derselbe ist, wie der Gasdruck sein würde, welchen die gleiche Rohrzuckermenge ausüben würde, könnte sie bei der Untersuchungstemperatur

---

[1]) Näheres s. VAN'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Bd. II, 19—50; OSTWALD, Allgemeine Chemie, 2. Aufl., I, 606—825; Grundriß d. allgem. Ch., 4. Aufl., S. 189—213; NERNST, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 126 u. ff. S. ARRHENIUS, Lehrbuch der Elektrochemie 1901. J. WALKEE, Einführung in die physikalische Chemie, deutsch von H. v. STEINWEHR, Kapitel 15—18. R. ABEGG, Theorie der elektrolyt. Dissoziation. Sammlung Ahrens 1903.

[2]) J. H. VAN'T HOFF, Die Gesetze des chem. Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand (1885). OSTWALDS Klassiker d. exakt. Wissensch. Nr. 110. Einen Auszug hieraus findet man Z. phys. Ch. 1, 480 (1887).

in dem von der Lösung eingenommenen Raume unzersetzt vergast werden. Das ist nun kein Zufall, sondern es zeigt sich, daß bei veränderter Temperatur und wechselndem Volumen der osmotische Druck sich ganz so ändert, wie es der Gasdruck unter den gleichen Aenderungen der äußeren Bedingungen tun müßte. Es folgt daraus, daß der osmotische Druck der Lösungen den gleichen Gesetzen gehorcht wie der Gasdruck.

Dessen Beziehungen zum Volumen des Gases und der Temperatur drückt man aus durch die Gleichung:

$$PV = RT,$$

in welcher P den Gasdruck, V das Volumen, T die absolute Temperatur und R eine Konstante, die Gaskonstante, bedeutet. Bedeutet V den Wert desjenigen Volumens, welches 1 Gramm-Molekel, 1 Mol, eines Gases, also z. B. 32 g Sauerstoff, bei 0° C und unter 760 mm Quecksilberdruck einnimmt, nämlich = 22,412 Liter[1]), so erhält R einen ganz bestimmten Wert. Da dann P gleich dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 1 qcm Querschnitt und 760 mm Höhe, also $= 76 \times 13{,}596 = 1033{,}3$ g auf 1 qcm ist, so ergibt sich

$$R = \frac{1033{,}3 \times 22\,412}{273}\left(\frac{\text{g, cm}}{\text{Temp.}}\right) = 84\,829 \left(\frac{\text{g, cm}}{\text{Temp.}}\right).$$

Dividiert man diesen Wert durch das mechanische Wärmeäquivalent 1 cal_{15^0} = 42 677 (g, cm), so ergibt sich in Wärmemaß: $R = 1{,}987 \left(\frac{\text{cal}}{\text{Temp.}}\right)$.

Aehnlich wie die in obiger Gasgleichung zusammengefaßten Gesetze von Boyle und Mariotte und von Gay-Lussac streng nur für geringe Drucke, also nur für verdünnte Gase, gelten, so folgt auch nur das Verhalten verdünnter Lösungen genau den Gasgesetzen, das konzentrierterer aber nur annähernd.

Der osmotische Druck eines Stoffes in verdünnter Lösung ist also proportional der absoluten Temperatur, und umgekehrt proportional dem Volumen, welches 1 Mol der gelösten Substanz in der Lösung einnimmt. Da die in der Volumeneinheit vorhandene Molekelzahl als die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Lösung bezeichnet wird, kann man auch sagen, daß der osmotische Druck eines gelösten Stoffes proportional seiner Konzentration ist. Für die 1-prozentige Rohrzuckerlösung, welche 0,029 Mol in 1 Liter enthält, ist bei 0° C der osmotische Druck von 0,649 *at* gemessen; würden die für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze auch noch streng für eine Lösung gelten, welche 1 Mol irgendeines Stoffes in 1 Liter enthielte, so wäre deren osmotischer Druck 22,4 *at*.

Der osmotische Druck spielt eine wichtige Rolle, wenn eine Lösung konzentriert werden soll. Wie bei der Zusammendrückung eines Gases der Gasdruck zu überwinden ist, so muß auch beim Konzentrieren einer Lösung Arbeit gegen den osmotischen Druck geleistet werden. Das Konzentrieren kann z. B. geschehen durch Verdampfen oder Ausfrieren des Lösungsmittels.

Das Verdampfen eines Lösungsmittels wird um so schwerer von statten gehen, je größer der dabei zu überwindende osmotische Druck des gelösten Stoffes ist; je mehr gelöste Molekeln also auf eine bestimmte Menge Lösungsmittel vorhanden sind, um so mehr muß der Dampfdruck des letzteren sich vermindern.

Da der Dampfdruck einer Flüssigkeit auch deren Siedepunkt bestimmt, insofern das Sieden eintritt, wenn der Dampfdruck gerade den Atmosphärendruck überwinden kann, so muß die Flüssigkeit eine um so höhere Temperatur zur Erreichung des Siedepunktes annehmen, je mehr durch gelöste Molekeln der Dampfdruck vermindert ist; es wird also der Siedepunkt einer

[1]) D. Berthelot, Z. Elektroch. 10, 621 (1904).

Lösung steigen proportional der in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels vorhandenen Zahl gelöster Molekeln.

Auch der Gefrierpunkt bzw. Schmelzpunkt eines Stoffes steht in enger Beziehung zum Dampfdruck; denn beim Schmelzpunkt, wo fester und flüssiger Körper miteinander im Gleichgewicht stehen, hat der Dampfdruck für beide den gleichen Betrag. Wird nun der Dampfdruck des flüssigen Stoffes durch in ihm gelöste fremde Stoffe vermindert, so muß, da der Dampfdruck des festen Körpers mit der Temperatur sinkt, jetzt die Gleichheit des Dampfdruckes vom flüssigen und festen Körper, d. h. der Gefrierpunkt, bei tieferer Temperatur als beim reinen Lösungsmittel erreicht werden: d. h. der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels erniedrigt sich proportional der Zahl der in einer bestimmten Menge von ihm gelösten Molekeln.

Diese Gesetze, deren genaue Ableitung und vielseitige Bedeutung näher zu besprechen, zu weit aus dem Rahmen dieser Darlegungen herausführen würde, waren schon zum Teil empirisch festgestellt, insbesondere durch die Untersuchungen von Raoult, als die Lösungstheorie ihre Begründung erbrachte. Die hohe theoretische Bedeutung dieser Gesetze liegt darin, daß sie gestatten, mittelbar die Lösungstheorie, aus der sie abgeleitet sind, experimentell zu prüfen, da die der direkten Messung osmotischer Drucke meist entgegenstehenden experimentellen Schwierigkeiten eine unmittelbare Prüfung der Theorie an einem umfassenden Beobachtungsmaterial verhindern. In der Tat hat sie auf dieser Grundlage in äußerst zahlreichen Fällen beste Bestätigung gefunden.

Betrachten wir das Gesetz der Gefrierpunkterniedrigung etwas näher und bezeichnen wir mit ϑ_0 den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, mit ϑ den der Lösung, welche in 100 g des Lösungsmittels n Mol gelöster Substanz enthalten soll, so gilt

$$\vartheta_0 - \vartheta = kn.$$

Hierin ist k eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante. Ihre Bedeutung ergibt sich, wenn $n = 1$ wird; d. h. k ist die von 1 Mol irgendeiner in 100 g des Lösungsmittels gelösten Substanz bewirkte Erniedrigung des Gefrierpunktes. Man nennt diese Konstante k daher die „molekulare Gefrierpunktserniedrigung". Berechnet man aus der in 100 g Lösungsmittel gelösten Substanzmenge G und dem aus der Molekularformel erhaltenen Molekulargewicht M nach $n = \frac{G}{M}$ die vorhandene Mol-Zahl und bestimmt den Gefrierpunkt von Lösung und Lösungsmittel, so muß man für die verschiedensten gelösten Stoffe bei dem gleichen Lösungsmittel für k denselben Wert erhalten. Andererseits steht, wie van't Hoff nachwies, k in engster Beziehung zur absoluten Gefriertemperatur $T = 273 + \vartheta_0$ und der Schmelzwärme w von 1 g des Lösungsmittels in cal; es gilt

$$k = \frac{RT^2}{100 \cdot w}.$$

Setzt man hierin $R = 1{,}987$ cal oder rund $= 2$ cal, so wird

$$k = \frac{0{,}02\ T^2}{w}.$$

So also kann k auf verschiedenen Wegen bestimmt werden; für Wasser z. B. hat sich k nach den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen zu 18,5 ergeben, während sich der Wert 18,58 aus der Schmelzwärme 79,67 cal berechnet.[1])

Die Konstanz von k und die Uebereinstimmung der auf beiden Wegen ermittelten Werte von k wird nun aber für Wasser nur dann auch tatsächlich be-

---

[1]) W. A. Roth, Z. phys. Ch. **63**, 441 (1908); G. N. Lewis, Jour. Am. Chem. Soc. **30**, 681 (1908).

obachtet, wenn organische Verbindungen, wie Rohrzucker, Alkohol, Harnstoff, die gelösten Stoffe sind. Treten an deren Stelle Salze, Säuren oder Basen, so findet man die von ihnen bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des Wassers meist ganz erheblich größer, als sie nach dem Betrage von k und nach der einfachsten Molekularformel des gelösten Stoffes in der Lösung gemäß der vorhandenen Mol-Zahl zu erwarten wäre. Auch übersteigt die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung die erwartete um so mehr, je geringer die Konzentration der untersuchten Lösung ist.

Da k sich sonst als von der Natur der gelösten Stoffe unabhängige Konstante erwiesen hat, liegt auch hier kein Grund vor, eine Aenderung ihres Wertes für das Lösungsmittel anzunehmen. Dann folgt, daß bei diesen anomal sich verhaltenden Stoffen die Zahl der vorhandenen Molekeln größer sein muß, als man aus dem einfachsten Molekulargewicht des gelösten Stoffes berechnet, und daß sie mit der Verdünnung der Lösung ansteigt. Ist die Mol-Zahl, welche sich aus dem einfachsten Molekulargewicht der gelösten Substanz ergibt, wieder gleich n, so gilt also jetzt

$$\vartheta_0 - \vartheta = k i n,$$

wo der Faktor $i > 1$ ist und diejenige Mol-Zahl bedeutet, welche wir statt je eines der einfachsten Molekularformel entsprechenden Mols in der Lösung als vorhanden annehmen müssen.

Zur Erläuterung hierfür können folgende, von R. Abegg[1]) mit großer Sorgfalt durchgeführten Beobachtungsreihen an Rohrzucker einerseits, Chlorkalium andererseits dienen. Das Molekulargewicht des ersteren ergibt sich aus der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu 342, dasjenige des Chlorkaliums kann nicht kleiner als der Formel KCl entsprechend, also = 74,5, sein. Mit Hilfe dieser Zahlen sind nun aus den gelösten Substanzmengen die in 100 g Wasser vorhandenen Mol-Zahlen berechnet, andererseits sind die aus den beobachteten Gefrierpunkten unter Zugrundelegung eines Wertes $k = 18{,}4$ gefundenen Mol-Zahlen, und daraus bei Chlorkalium das Verhältnis beider, also der Faktor i, angegeben.

Rohrzucker			Chlorkalium			
n ber.	$\vartheta_0 - \vartheta$	n gef.	n ber.	$\vartheta_0 - \vartheta$	n gef.	$\frac{n \text{ gef.}}{n \text{ ber.}} = i$
0,00422	0,0771°	0,00422	0,01165	0,4007°	0,02196	1,880
0,00341	0,0623°	0,00341	0,00583	0,2013°	0,01099	1,885
0,00300	0,0553°	0,00301	0,00286	0,1002°	0,00549	1,920
0,00258	0,0481°	0,00263	0,00145	0,0509°	0,00286	1,973
0,00174	0,0321°	0,00175	0,00118	0,0431°	0,00234	1,99
0,000877	0,0161°	0,00088	0,00049	0,0180°	0,00098	2,0

Während beim Rohrzucker die aus dem Molekulargewicht berechneten und die aus der Gefrierpunktserniedrigung gefundenen Mol-Zahlen n nur innerhalb der Fehlergrenzen voneinander abweichen, steigen bei Chlorkalium die letzteren auf das Doppelte der ersteren an.

Muß man nun in einer wässerigen Chlorkaliumlösung nach deren Gefrierpunkten i mal soviel Mol annehmen, als nach dem Molekulargewicht zu erwarten ist, so muß die Gasgleichung für diese Lösung die Form $P \cdot \frac{V}{i} = RT$ annehmen.

[1]) Z. phys. Ch. **20**, 207; Ann. Phys. [3] **64**, 486, wo auch ausführliches Literaturverzeichnis.

wenn mit V wieder das von einem Mol eingenommene Volumen bezeichnet wird. Gilt nun für eine Lösung die Gleichung $PV = iRT$, so folgt, daß auch ihr osmotischer Druck, ihre Dampfdruckniedrigung, ihre Siedepunktserhöhung stets i mal so groß gefunden werden, als man nach dem Molekulargewicht der gelösten Substanz, wie es sich aus der Summe der in der Molekel vereinigten Atomgewichte ergibt, erwarten sollte. Dies ist nun vom Versuch bei den wässerigen Lösungen von Salzen, Basen und Säuren durchaus bestätigt worden.

3. Grundzüge der Theorie der elektrolytischen Dissoziation.[1])

Der Fall, daß eine gegebene Stoffmenge eine größere Molekelzahl liefert, als nach ihrem Molekulargewicht erwartet werden sollte, war mehrfach auch im Dampfzustande hervorgetreten: Stoffe wie Salmiak, Phosphorpentachlorid, Schwefelsäure, karbaminsaures Ammonium zeigen viel kleinere Gasdichten, als man nach ihrer einfachsten Molekularformel erwarten sollte. Diese „anomalen" Dampfdichten ergeben sich daraus, daß im Dampfzustande je eine Molekel der genannten Stoffe in mehrere einfachere Molekeln zerfallen kann, z. B.:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$
$$NH_2 \cdot CO(ONH_4) \rightleftarrows CO_2 + 2NH_3 .$$

Verläßt die Substanz den Dampfzustand, so treten ihre Zerfallsprodukte wieder zu der nicht zersetzten, größeren Molekel zusammen. Einen solchen, umkehrbar sich abspielenden chemischen Zersetzungsvorgang nennt man eine Dissoziation; sie ist dadurch gekennzeichnet, daß bei ihr eine mehr oder weniger große Zahl der unveränderten Molekeln mit ihren Zerfallsprodukten im chemischen Gleichgewichte steht.

Es liegt nun sehr nahe, auch für das in wässeriger Lösung sich ergebende Auftreten einer Molekelzahl, welche i mal so groß ist als die nach dem einfachsten Molekulargewicht zu erwartende, anzunehmen, daß jede Molekel in i Teilmolekeln zerfallen ist.

Für die Erkenntnis der Art dieser Teilmolekeln waren folgende Tatsachen bestimmend:

1. Der Faktor i nimmt stets nur für solche Lösungen einen von 1 wesentlich verschiedenen Wert an, welche den elektrischen Strom erheblich zu leiten vermögen. Dies gilt ganz allgemein, und zwar auch insofern, als Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, welche wie die in Aether, Benzol, Chloroform gelösten usw. den Strom nicht nennenswert leiten, auch hinsichtlich der Lösungsgesetze sich in diesen Lösungsmitteln ganz normal, also wie wässerige Rohrzuckerlösungen, verhalten.

2. Der Faktor i ist von der Lösungskonzentration abhängig und steigt mit zunehmender Verdünnung der Lösung, jedoch, wie auch obige Zahlen für wässerige Chlorkaliumlösungen zeigen, immer langsamer, und nähert sich in sehr hoher Verdünnung einfachen ganzen Zahlen. Diese häufig, aber nicht immer, bei Versuchen erreichbaren Grenzwerte von i sind stets gleich der maximalen Anzahl der Ionen, welche der betreffende Stoff überhaupt liefern kann. So konvergiert mit steigender Verdünnung der Faktor i für Salze vom Typus MX z. B. KCl, $MgSO_4$ gegen 2, vom Typus MX_2 bzw. M_2X z. B. $CaCl_2$, K_2SO_4 gegen 3, vom Typus M_4X z. B. K_4FeCy_6 gegen 5 usf.

---

[1]) Näheres s. W. Ostwald, Allgemeine Chemie, 2. Aufl. II, 1, 772—807; Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl. 214—218; S. Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, deutsch von G. Euler; van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie II, 54—62; W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl. 356—386. J. Walker, Einführung in die physikalische Chemie, deutsch von H. v. Steinwehr, Kap. 21. Ferner R. Abegg, Theorie der elektrolytischen Dissoziation, Ahrens Sammlung chemischer Vorträge. Bd. 8.

Hieraus schloß ARRHENIUS, daß die Stoffe, welche in Lösungen den elektrischen Strom zu leiten vermögen, in diesen Lösungen mehr oder weniger weit in ihre Ionen dissoziiert sind, und daß jedes dieser Ionen in der Lösung dieselbe Rolle wie eine einzelne Molekel spielt.

Das Vorhandensein so entstandener freier Ionen ist es also, welches die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte bedingt, und welches andererseits die auf Elektrolyte beschränkten Abweichungen von den sonst für Lösungen geltenden Gesetzen einfach zu deuten erlaubt. Die oben erwähnte, dort noch nicht näher erläuterte Zersetzbarkeit, welche eine Substanz zum Elektrolyten macht, ist also ihre Zersetzbarkeit in Ionen.

Als Ionen können, wie wir sahen, sowohl Elementaratome wie zusammengesetzte Radikale auftreten. Im ersteren Falle sind die Ionen mit den Atomen der freien Elemente aber nicht etwa identisch, sondern nur mit ihnen isomer, durch ihren Energieinhalt von jenen erheblich verschieden.

In die Natur dieses Unterschiedes hat uns die neuere Entwicklung der Atomtheorie tieferen Einblick gewährt; wir müssen daher zunächst dieser uns etwas näher zuwenden.

Die im zweiten FARADAYschen Gesetz zum Ausdruck kommende Tatsache, daß die gleiche Elektrizitätsmenge immer die eine gleiche Zahl von Valenzen tragenden Mengen verschiedener chemischer Elemente abscheidet, sowie manche anderen Erscheinungen haben zu der zuerst 1881 von H. von HELMHOLTZ [1]) entwickelten Vorstellung geführt, daß die Elektrizität als aus begrenzten, kleinsten und unter sich gleichen Elementarquantitäten, den Elektronen, bestehend angesehen werden darf. Den beiden Arten der Elektrizität entsprechend, wird man dabei an positive und an negative Elektronen denken.

Es ist bisher aber nur gelungen, die negativen Elektronen in freiem Zustande, d. h. frei von wägbarer Masse, zu beobachten. Erzeugt man z. B. zwischen zwei durch eine Schicht verdünnter Luft getrennten Metallen ein elektrisches Spannungsgefälle von beträchtlicher Höhe, etwa einigen tausend Volt, so treten aus der Kathode negative Elektronen aus und können, wenn sie auf ihrem Wege nicht durch Luftmolekeln abgefangen werden, d. h. bei genügend hoher Luftverdünnung, gradlinig als Kathodenstrahlen längere Strecken durchfliegen, durch bestimmte Leuchterscheinungen oder die an der einschließenden Glaswand erregte Fluorescenz oder die von ihnen angeregten Röntgenstrahlen erkennbar. Aehnlich vermag starke Erhitzung den Uebertritt negativer Elektronen aus einem stromdurchflossenen Metall in ein hohes Vakuum zu veranlassen. Die stark oxydierbaren Alkalimetalle senden unter dem Einflusse ultravioletten Lichtes negative Elektronen aus (Hallwachseffekt), und F. HABER und G. JUST konnten zeigen, [2]) daß, wenn z. B. flüssige Kaliumnatriumlegierung in eine hochverdünnte Atmosphäre von Phosgengas einfließt, bei der dabei eintretenden chemischen Reaktion von der Metalloberfläche negative Elektronen ausgesandt werden. Noch viel energischer als bei dieser schon sehr kräftigen chemischen Wechselwirkung geschieht die Fortschleuderung negativer Elektronen beim Atomzerfall der radioaktiven Stoffe, wobei sie als β-Strahlen in Erscheinung treten.

Die Kathoden- wie die β-Strahlen sind im Magnetfelde sowie im elektrostatischen Felde im gleichen Sinne wie der negative Strom ablenkbar. Durch die Messung dieser Ablenkungen [3]) hat man festgestellt, daß die negativen Elektronen sich so verhalten, als sei in ihnen die von einem Wasserstoffatom im Ionenzustande aufgenommene Elektrizitätsmenge an eine Masse gebunden, die

---

[1]) FARADAY Lecture, Ges. Abhdlg. Bd. III, S. 97.

[2]) Ann. der Phys. [4] **30**, 411 (1909); Z. Elektroch. **16**, 275 (1910); **20**, 494 (1914).

[3]) Vgl. hierzu und dem folgenden die treffliche Schrift von L. GRAETZ, Die Atomtheorie, Stuttgart, bei J. Engelhorns Nachf. 1918.

etwa $^1/_{2000}$ derjenigen des Wasserstoffatoms beträgt. 1 g Wasserstoff vermag, wie wir wissen, 96 500 Coulombs zu tragen. Andererseits besagt die auf mannigfachen Wegen ermittelte LOSCHMIDTsche Zahl,[1]) daß das Mol Wasserstoff, also 2 g Wasserstoff, $6{,}14 \cdot 10^{23}$ Wasserstoffmolekeln, 1 g Wasserstoff also ebensoviel Atome enthält. Die von ihm wie von jedem anderen einwertigen Atom aufnehmbare Elektrizitätsmenge beträgt also $1{,}57 \cdot 10^{-18}$ Coulomb. Das ist das Elementarquantum der Elektrizität; als negative Elektrizität ist sie die Elektrizitätsmenge des Elektrons; unter der Schleuderkraft des Atomzerfalles z. B. vermag sie nahezu mit Lichtgeschwindigkeit ($2{,}8 \cdot 10^{10}$ cm/Sek.) aus der wägbaren Masse auszutreten.

Positive Elektronen haben frei von wägbarer Masse bisher nicht beobachtet werden können; es scheint vielmehr, als ob es gerade ihre Eigenart sei, die engste Verbindung mit der wägbaren Masse aufrecht zu erhalten. Man bezeichnet daher vielfach die negativen Elektronen schlechthin als die Elektronen.

Im engsten Zusammenhange mit den Elektronen steht nun die Natur der Atome der chemischen Elemente. Diese sind, wie die tiefere Erforschung der radioaktiven Erscheinungen, insbesondere die Untersuchungen von RUTHERFORD, gelehrt haben, nicht die letzten Urbestandteile der Materie, sondern sind in Wirklichkeit zusammengesetzte, und zwar meist sehr verwickelt zusammengesetzte Gebilde. Wie es die im periodischen System zutage tretenden Gesetzmäßigkeiten schon erwarten ließen, sind sie alle in unter sich ähnlicher Weise nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten aus zahlenmäßig von Element zu Element sich ändernden Grundbestandteilen aufgebaut. Jedes Elementaratom haben wir uns als aus einem inneren, räumlich sehr kleinen Kerne bestehend zu denken, der die wägbare Masse des Atoms gibt und zugleich in seiner Wirkung im Verbande des Atomes durch eine gewisse, von der Ordnungszahl — das ist gewissermaßen der Platznummer des betreffenden Elementes im periodischen System — bestimmte Anzahl positiver Ladungseinheiten gekennzeichnet ist. Diese Wirkung der Kernladung tritt dadurch hervor, daß — und zwar größtenteils in beträchtlichem Abstande vom Kern — negative Elektronen, deren Zahl der der positiven Kernladungen gleich ist, von ihnen festgehalten werden, so daß das ganze System nach außen elektrisch neutral erscheint. Diese Elektronen bewegen sich dabei, ähnlich wie die Planeten um die Sonne, in bestimmten Bahnen um den Kern herum. Die Bahnen liegen, wie die der verschiedenen Planeten, für einzelne Elektronen und Gruppen von ihnen dem Kern bald näher, bald ferner; zwischen den verschiedenen Bahnen um den gleichen Kern können Elektronen unter Umständen den Platz wechseln.

Die in der äußersten Bahn solcher Systeme in geringer Zahl sich bewegenden Elektronen sind die Träger der chemischen Betätigung der Elementaratome. Sie haben bei einer Anzahl von Elementen, zumal denjenigen, die wir als Metalle bezeichnen, die Eigenheit, mehr oder weniger stark aus dem Atomverbande hinauszustreben. Es bleiben, wenn dieses Bestreben sich betätigt, positiv geladene Gebilde übrig, die soviel freie positive Ladungen besitzen, als negative Elektronen ausgetreten sind. Solche Gebilde sind das, was wir als die Ionen der Metalle bzw. als Kationen bezeichnen. Die Elektronen, durch deren Austritt sie entstehen, werden als Valenzelektronen bezeichnet; die Valenz der entstehenden Ionen entspricht der Zahl der ausgetretenen Elektronen.

Andererseits erlaubt es der Aufbau der Atome der Nichtmetalle, vor allem der Halogene, des Sauerstoffs und des Schwefels, daß von außenher ein oder zwei negative Elektronen über die Zahl der der positiven Kernladungen dieser Atome entsprechenden Elektronen hinaus in deren Verband und Bewegungssystem eintreten. Die durch solchen Vorgang veränderten Atome, die also nun negativ

---

[1]) Vgl. W. NERNST, Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 464 ff.

geladen auftreten, sind wieder die Ionen der genannten Elemente, sind die Anionen; ihre Wertigkeit ist bestimmt durch die Zahl der in das einzelne atomare System eingetretenen Elektronen.[1])

Im freien Zustande der Elementaratome wird ihre Neigung, ihren Elektronenbestand zu verändern, im allgemeinen nicht hervortreten. Gelangen aber Atome, in denen diese Neigung in der entgegengesetzten Richtung sich betätigen kann, miteinander in Berührung, so wird sie in Erscheinung treten: es vollzieht sich zwischen ihnen ein chemischer Vorgang, indem die elektrisch entgegengesetzt geladenen Ionen elektrisch aufeinander wirken. Natriummetall und Chlorgas z. B. treten miteinander in Wechselwirkung, indem jenes das Natriumion, dieses das Chlorion bildet, und beide sich nun durch Bindung der entgegengesetzten elektrischen Ladungen zu Chlornatrium vereinigen. In solcher, in diesem Falle in ihrer einfachsten Gestalt sich bekundenden Weise erscheinen die chemischen Vorgänge als Wirkungen elektrischer Kräfte,[2]) eine Vorstellungsweise, durch welche wir in wesentlich geklärter Form zu dem Gedankenkreise zurückkehren, aus dem heraus schon BERZELIUS im Anfange des neunzehnten Jahrhunderts das chemische Geschehen zu deuten bemüht war.

Auch Atomvereinigungen, in denen jedenfalls die Bewegungen der einzelnen Atome mehr oder weniger weitgehend zu neuen, verwickelten Bewegungssystemen zusammenwirken, dürften je nach Umständen auch noch ein oder mehrere freie Elektronen abzugeben oder zu fesseln geneigt sein, werden also die Rolle von Ionen spielen können. Beispielsweise können Vereinigungen von Sauerstoffatomen mit anderen, meist nichtmetallischen Atomen in solcher Weise als Ionen, und zwar als Anionen, auftreten.

Somit erscheinen uns die Ionen als Gebilde, welche in einer dem Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen entsprechenden Weise aus Atomen oder aus Atomengruppen durch Aus- oder Eintritt negativer Elektronen entstehen.

Gibt man dem negativen Elektron das Symbol $\ominus$, so kann man die Entstehung der Ionen durch chemische Gleichungen wiedergeben; z. B.

$$K \rightarrow K^{\cdot} + \ominus \qquad Ni \rightarrow Ni^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$
$$Cl + \ominus \rightarrow Cl' \qquad SO_4 + 2\ominus \rightarrow SO_4''$$

Bezeichnen hierbei die chemischen Zeichen die wirklichen Atome, so bedeutet $\ominus$ der Elektrizitätsmenge nach ein Elektron; bezeichnen sie aber Grammatome, so bedeutet $\ominus$ die Elektrizitätsmenge von 96 500 Coulombs; in der Folge soll den Symbolen quantitativ diese Bedeutung gegeben werden.

Die Neigung zur Ionenbildung ist bei den verschiedenen chemischen Elementen eine sehr wechselnde. Je leichter ein Metallatom Elektronen abspaltet, oder je leichter ein Nichtmetallatom oder eine ähnliche Atomgruppe Elektronen aufnimmt, je größer also die Triebkraft zur Ionenbildung ist, ein um so größerer Energieabstand besteht zwischen beiden. Diesen muß man durch den entsprechenden Energieaufwand stets überbrücken, wenn man das Ion in das Atom bzw. den Atomkomplex, d. h. bei elementaren Ionen in das freie Element, zurückverwandeln will. Soll dies durch äußere Zufuhr elektrischer Energie, also auf dem Wege der Elektrolyse, geschehen, soll z. B. aus einer Nickelchloridlösung Nickel und Chlor abgeschieden werden, so muß an der Kathode dem $Ni^{\cdot\cdot}$ nicht nur die Elektrizitätsmenge von $2\ominus$ zugeführt werden, sondern dies muß unter einer zwischen der Kathode und der Lösung herrschenden Spannung geschehen, welche die Neigung der Metallatome, Elektronen abzuspalten, zu überwinden vermag. Der hiefür erforderliche Spannungsaufwand mißt den Energieabstand zwischen dem Ni und dem $Ni^{\cdot\cdot}$.

---

[1]) Vgl. R. LADENBURG, Z. Elektroch. 26, 262 (1920).
[2]) Vgl. W. KOSSEL, Z. Elektroch. 26, 314 (1920); W. BILTZ, Z. angew. Ch. 1920, 313.

Gleichzeitig ist an der Anode zur Ueberführung von $2\,Cl'$ in $2\,Cl$ die Fortnahme von $2\ominus$, und zwar wiederum unter einer Spannung erforderlich, die dem in Elektrizität frei verwandelbaren Energieunterschied zwischen $2\,Cl'$ und Cl_2 entspricht, da die freiwerdenden Chloratome ja alsbald zur Chlormolekel zusammentreten.

Während für die Nickelabscheidung durch die Kathode aus dem Stromkreise Elektronen der Lösung zuzuführen sind, müssen solche für die Chlorabscheidung an der Anode in den Stromkreis abgeführt werden. Damit das möglich wird, müssen wir uns an der Anode die Elektronen gewissermaßen unter einem elektrischen Unterdruck, einer Zugwirkung stehend denken, die groß genug ist, um die Anziehung zwischen Chloratom und Elektron zu überwinden.

Eine so gedachte Elektrizitätsbewegung entspricht auch der Vorstellung, die wir uns im Lichte der heutigen Theorie von der Natur der Stromleitung in metallischen Leitern über den Elektrizitätsdurchgang durch die Elektroden und ihre Zuleitungen machen müssen. Denn die metallische Stromleitung haben wir uns danach so zu denken, daß zwischen den hin- und herschwingenden metallischen Atomen unter dem Einfluß der Spannung ein fortwährender Uebertritt der Elektronen von Atom zu Atom in der Richtung des Stromflusses stattfindet. Diese ist danach im Grunde die des negativen Stromes. Statt, wie üblich, wenn man vom elektrischen Strome schlechthin spricht, die Stromrichtung als die des positiven Stromes zu bezeichnen, wäre es also sachgemäßer, die entgegengesetzte Richtung in Betracht zu ziehen. Um Verwirrung zu verhüten, muß der bisher übliche Gebrauch zunächst beibehalten werden. Er ist formal zulässig, da, wie wir sahen (S. 3) es in der Wirkung auf das Gleiche hinauskommt, ob man sich die eine Elektrizitätsart in ihrer Richtung oder die entgegengesetzte in der entgegengesetzten Richtung tätig denkt. Man darf darüber nur den wahren Sachverhalt nicht vergessen und muß sich seiner dort erinnern, wo es bei der Einzelbetrachtung der elektrischen Erscheinungen darauf ankommt.

In gleichem Sinne ist auch die Vorstellung, daß z. B. Metallionen nach

$$K + \oplus \rightarrow K^{\cdot}; \qquad Ni + 2\oplus \rightarrow Ni^{\cdot\cdot}$$

aus den Atomen entstehen, oder daß die Rückverwandlung von Halogenionen in Atome nach

$$Cl' + \oplus \rightarrow Cl$$

vor sich geht, formal zulässig, wenn man auch das Elementarquantum der positiven Elektrizität als freibestehend annimmt und es mit $\oplus$ bezeichnet. Diese Vorstellungsweise ist vielfach gebraucht worden und war so lange der eben erörterten gleichwertig, als man über den Vorgang der Ionenbildung noch nichts Genaueres wußte. Heute müßte sie, streng genommen, verlassen werden; sie ist aber vielfach bequem und soll deshalb, mit dem Vorbehalt lediglich formaler Berechtigung, im Bedarfsfalle im folgenden gebraucht werden.

Atome vereinigen sich zu chemischen Verbindungen, indem sie, wie wir sahen, ihre Neigung, Kationen bzw. Anionen zu bilden, betätigen und die elektrischen Kräfte zwischen den dabei auf entgegengesetzte Ladungen gelangenden Systemen in Wirksamkeit treten. Diese Ladungen dürfen aber nicht etwa als dabei verschwindend angenommen werden; sie sind vielmehr in der Art ihrer gegenseitigen Wirksamkeit etwa so zu denken, wie es bei entgegengesetzten Ladungen der Belege einer Franklinschen Tafel der Fall ist: sie halten sich gegenseitig elektrostatisch gebunden.

Wie alle chemischen Individuen oberhalb des absoluten Nullpunktes einen in ihrer Wärmebewegung sich äußernden Energieinhalt besitzen, werden auch die Ionen eine solche betätigen können, trotzdem sie nur gegenüber entgegengesetzt geladenen Ionen, also unter der Wirkung von deren elektrostatischer Anziehung, auftreten können. Auch Gasmolekeln behalten, auch wenn sie, wie z. B. Amylen

und Bromwasserstoff bei der Bindung zu Amylbromid, unter dem Einfluß chemischer Kräfte ihre Selbständigkeit verloren haben, eine Wärmebewegung in der entstehenden Vereinigung bei. Sie äußert sich darin, daß, wenn durch Temperatursteigerung diese Wärmebewegung immer lebhafter wird, die chemische Anziehungskraft überwunden werden kann, und die Einzelbestandteile der Verbindung ihre volle Selbständigkeit zurückerlangen. Solcher Zerfall erfolgt bei gesteigerter Temperatur nicht plötzlich für alle Molekeln der Verbindung auf einmal, sondern erstreckt sich unter einer bestimmten, in gegebenem Raume vorliegenden Molekelzahl nur auf einen gewissen Bruchteil der Molekeln, während der Rest noch durch die chemische Kraft zusammengehalten wird; es ist dies die Wirkung eines Gegenspiels der bindenden chemischen Kraft und der Fliehkraft der Wärmebewegung, die sich gegenseitig das Gleichgewicht halten. Man sagt von einem in solchem Gleichgewichtszustande befindlichen Gase, daß es sich im Zustande der thermischen Dissoziation oder kurz der Dissoziation befindet, jenem Zustande, von dessen allgemeiner Betrachtung die Erörterungen dieses Kapitels ausgingen. Bei immer weiter gesteigerter Temperatur wird schließlich die Gesamtheit der komplizierteren Molekeln in ihre Bestandteile zersprengt: es tritt vollständiger Zerfall ein.

Aehnliche Beziehungen sind auch zwischen den Ionen und den von ihnen gebildeten Salzen denkbar. Die von Arrhenius gewonnene Vorstellung, daß in wässeriger Lösung die Salze in ihre Ionen gespalten sind, kommt hiernach auf die Annahme hinaus, daß die Wärmebewegung der Ionen der Salzmolekeln im Schoße des Wassers groß genug ist, um ihnen durch eine zunächst noch unbekannte Wirkung dieses Lösungsmittels zu erlauben, mehr oder weniger weitgehend den auf sie wirkenden elektrostatischen Anziehungskräften zu entfliehen. Das Wahrscheinlichste ist, daß auch hier das Gegenspiel der trennenden Wirkung der Wärmebewegung der Ionen und der bindenden Wirkung der elektrostatischen Anziehung der Ladungen zu einem Gleichgewichtszustande führt. Bezeichnet M ein zur Aussendung, X ein zur Aufnahme eines Elektrons befähigtes Atom und MX die durch Bindung der Ladungen der daraus hervorgehenden Ionen entstehende elektrisch neutrale Molekel, so wird dieser Gleichgewichtszustand durch die Gleichung:

$$MX \rightleftarrows M^{\cdot} + X'$$

zum Ausdruck gebracht. Der sich herausbildende Zustand ist ein volles Analogen der thermischen Dissoziation wie

$$C_5H_{11}Br \rightleftarrows C_5H_{10} + HBr$$

und wird, um seine Eigenart zu kennzeichnen, als elektrolytische Dissoziation bezeichnet.

Daß die Ionenbildung aus den Salzen in der Tat als eine Dissoziation, also ein im allgemeinen nicht vollständig verlaufender Zerfallsvorgang, zu denken ist, ergab sich für Arrhenius aus dem Umstande, daß der die Abweichungen der Salze von den Lösungsgesetzen kennzeichnende Faktor i im allgemeinen keine einfachen, ganzzahligen Werte aufweist, sondern auf solche mit steigender Verdünnung nur hinstrebt. In ähnlicher Weise war, wie später noch näher darzutun sein wird, für die Stromleitung in wässeriger Salzlösung gefunden worden, daß der Anteil, den eine Salzmolekel dafür zur Verfügung stellt, mit wachsender Verdünnung zunimmt und einem Höchstwerte zustrebt. Diese Erscheinungen waren es, für die Arrhenius, wie oben schon ausgesprochen wurde, die glückliche Deutung in seiner Theorie der elektrolytischen Dissoziation gab, in der Lehre, daß die Salze in wässeriger Lösung mehr oder weniger weit in ihre Ionen gespalten sind, und diese mit den nicht dissoziierten Salzmolekeln in einem mit steigender Ver-

dünnung zugunsten der Ionen sich verschiebenden Gleichgewichte anzunehmen sind.

Als Salze im weitesten Sinne erscheinen uns im Lichte dieser Betrachtung solche Verbindungen, in denen die in ihnen zusammengetretenen Ionen das Bestreben bekunden, unter geeigneten Umständen sich aus der Molekel zu selbständiger Existenz, als selbständig und frei bewegliche Molekeln, herauszulösen. In der Molekel denken wir uns die Ionen wesentlich durch ihren elektrischen Gegensatz aneinander festgehalten. Man bezeichnet nach dem Vorgange von R. Abegg solche Verbindungen auch als heteropolare.

Spalten sie sich in ihre Ionen, so treten gleichviel positive und negative Ladungen auf, welche von den freiwerdenden Kationen und Anionen getragen werden. Ist dieses geschehen, so müssen unter der richtenden und treibenden Wirkung einer der Lösung von außen zugeführten elektrischen Spannungsdifferenz diese beiden Ionenarten sich, wie wir später noch näher erörtern werden, in der Lösung gegeneinander bewegen und den Ausgleich dieser Spannungsdifferenz durch den auf dieser Gegeneinanderbewegung geladener Teilchen beruhenden elektrischen Strom vermitteln: die Lösung ist so zum Leiter zweiter Klasse geworden.

Andererseits muß in der Lösung eines Salzes MX auf Zusatz eines zweiten Salzes RY jedes der beiden Anionen X' und Y' mit jedem der beiden Kationen $M^{\cdot}$ und $R^{\cdot}$ ins Gleichgewicht treten:

$$\begin{array}{c} RX \\ \downarrow\uparrow \\ MX \rightleftarrows M^{\cdot} + X' \quad R^{\cdot} + Y' \rightleftarrows RY \\ \downarrow\uparrow \\ MY \end{array}$$

Es stellt sich, und zwar momentan, „doppelter Umsatz“

$$MX + RY \rightleftarrows MY + RX$$

ein. Ist eine der dabei auftretenden undissoziierten Salzmolekeln in Wasser sehr schwer löslich, so wird sie und mit ihr die sie bildenden Ionen in Gestalt eines Niederschlages aus der Lösung verschwinden. Dessen Entstehung lehrt, daß jedes der ihn zusammensetzenden Ionen in der ursprünglichen Lösung zugegen war, kennzeichnet also diese Ionen sowie die Natur der Lösung als die eines Salzes. Tritt z. B. auf Zusatz einer Silberlösung zu der einer Chlorverbindung sofort ein Niederschlag von Chlorsilber auf, so lehrt dies, daß dort in der zur Ausfällung dieser Verbindung erforderlichen Konzentration $Ag^{\cdot}$ und hier Cl' vorhanden waren, daß dort in der Lösung ein Silbersalz, hier ein Salz der Chlorwasserstoffsäure vorlag.

An einer reichlicheren elektrolytischen Leitfähigkeit, die sie dem Wasser erteilt, und dem Auftreten der für ihre Bestandteile kennzeichnenden Fällungsreaktionen in der wässerigen Lösung erkennen wir eine chemische Verbindung als eine salzartige, heteropolare. Die große Mehrzahl der chemischen Elemente ist zur Bildung solcher Verbindungen befähigt

Andererseits gibt es, wie wir oben (S. 42) schon sahen, zahlreiche Verbindungen, welche den Strom nicht in nennenswertem Maße leiten; solche geben auch in Lösungen nicht die üblichen Fällungsreaktionen ihrer Bestandteile. Das tritt namentlich bei den weitaus meisten Verbindungen des Kohlenstoffs hervor: z. B. gibt Chloroform — zum Unterschiede von in Alkohol gelöster Salzsäure — mit alkoholischem Silbernitrat keine Fällung von $AgCl$ und ist auch kein Leiter für den elektrischen Strom. Die Verbindungen des Kohlenstoffs sind besonders durch die auch ihre große Mannigfaltigkeit bedingende Eigenheit ausgezeichnet, daß eine, oft recht große Anzahl von Atomen dieses Elementes untereinander verbunden sind. Aehn-

liches kann, freilich in geringerem Grade, auch bei anderen Elementen geschehen: in den Molekeln H_2, O_2, Cl_2, P_4, S_8 tritt es uns entgegen. Molekeln dieser Art bezeichnet man als homöopolare Verbindungen und drückt damit aus, daß ihr Zusammenhalt nicht auf einer in elektrostatischer Anziehung sich äußernden Wirkung des elektrischen Gegensatzes ihrer Bestandteile beruht. Die Art des Zusammenhalts ist dabei im wesentlichen die gleiche, ob etwa die Kohlenstoffatome sich untereinander, oder ob sie fremde Atome binden. Wie die Natur solchen Zusammenhalts zu denken ist, ob die in den homöopolaren Verbindungen sich äußernden chemischen Kräfte — wie man es nach der Natur der Atome erwarten dürfte — auch elektrischer Natur sind und nur auf einer anderen Art der Aeußerung der elektrischen Ladungen der Atome beruhen als bei den heteropolaren Verbindungen, — das sind Fragen, deren Klärung kaum begonnen hat.[1]) Hier genügt es, festzustellen, daß die homöopolaren Verbindungen ihrer Natur nach der elektrolytischen Dissoziation nicht unterliegen. Es wird eine grade auch für die tiefere Erkenntnis der Natur des Salzzustandes sehr wichtige Aufgabe der weiteren Atomforschung sein, die Eigenart der homöopolaren Verbindungen, insbesondere die des Kohlenstoffatoms, näher zu ergründen. Jahrzehnte hindurch hat die Chemie die Sonderstellung dieses Elements nicht genügend gewürdigt und allzu einseitig grade sein Verhalten bei der Erforschung der Wirkungsweise der chemischen Energie im Auge behalten. Die tiefere Erkenntnis der Natur des Salzzustandes, welche uns vor allem die elektrolytische Dissoziationstheorie und die neuere Atomforschung gebracht haben, und die dadurch sicher begründete Erkenntnis der Sonderstellung des Kohlenstoffatoms gegenüber den Atomen der meisten anderen Elemente bedeutet den großen Fortschritt, den die theoretische Chemie gemacht hat, seitdem BERZELIUS zum erstenmale darauf hingewiesen hatte, daß die Betätigung der chemischen Kräfte letzten Endes elektrischer Natur sei.

Der Salzzustand an sich bedingt noch nicht das Eintreten der elektrolytischen Dissoziation. Bei der Besprechung der Leiter zweiter Klasse wurde oben (S. 43) schon hervorgehoben, daß sie zwar nur von salzartigen Verbindungen gebildet werden, daß deren elektrische Leitfähigkeit aber erst hervortritt, wenn sie geschmolzen oder in geeigneten Lösungsmitteln, zumal im Wasser gelöst werden. Der Salzzustand gewährt nur die Möglichkeit für die Ionenspaltung; erst der Vorgang des Schmelzens, oder, bei gewöhlicher Temperatur, der Vorgang der Lösung in bestimmten Lösungsmitteln, in erster Linie im Wasser, führt die salzartigen Verbindungen in den Zustand des Gleichgewichts der elektrolytischen Dissoziation über.

Die Wirkung des Schmelzens versteht man leicht; denn die durch den Eintritt des flüssigen Zustandes und die verhältnismäßig hohe Temperatur, die das Schmelzen der meisten Salze erfordert, bedingte Steigerung der Wärmebewegung der Ionen kann als ausreichend zur Ueberwindung ihrer elektrostatischen Anziehung angesehen werden.

Zur Beantwortung der Frage, worauf die besondere Eignung eines Lösungsmittels zur Herbeiführung der elektrolytischen Dissoziation beruht, und wie dann diese Wirkung zustandekommt, kann man durch folgende Erwägung[2]) gelangen: die Arbeit, welche erforderlich ist, um zwei Ladungen, e_1 und e_2, die sich im Abstande d befinden, in einem gegebenen Medium bis ins unendliche von einander zu trennen, ist nach den Gesetzen der Elektrostatik gegeben durch den Ausdruck

$$A = k \frac{e_1 \cdot e_2}{d},$$

[1]) Vgl. W. KOSSEL, Z. Eletroch. 26, 322 (1920).
[2]) Vgl. W. KOSSEL a. a. O.

worin k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Diese Arbeit, die sich nur auf die Trennung bereits vorgebildeter Ionen bezieht, ist natürlich nicht zu verwechseln mit der, die dem Uebergang von Atomen in die Ionen entspricht. Die Elektronenladungen befinden sich auf der Oberfläche der als Kugeln gedachten Atome; deren Radien r_1 und r_2 sind in erster Annäherung durch die Atomvolumina gegeben. Die elktrostatische Wirkung der Ladungen von Kugeloberflächen ändert sich nicht, wenn wir sie uns als im Kugelmittelpunkt vereinigt denken. Dann ist $d = r_1 + r_2$ und

$$A = k \frac{e_1 \cdot e_2}{r_1 + r_2}.$$

Vergleichen wir nun die Beträge, welche die gedachte Arbeit annimmt, wenn sich die Trennung der Ladungen in verschiedenen Medien vollziehen soll. Dafür denken wir sie uns für einen Augenblick als bereits geleistet. Dann wird das Bestreben der Ladungen, sich durch gegenseitige Anziehung wieder so weit zu nähern, wie es in der undissoziierten Molekel der Fall war, um so weniger zum Ziele führen, je höher das elektrische Isolationsvermögen der zwischen die Ionen gelagerten Molekeln des Lösungsvermögens ist. Demgemäß wird auch die zur Trennung einer Salzmolekel in ihre Ionen aufzuwendende Arbeit um so kleiner sein, je größer das Isolationsvermögen des Lösungsmittels ist, in welchem sie stattfinden soll.

Um mehrere Stoffe hinsichtlich ihres Isolationsvermögens miteinander zu vergleichen, denken wir sie uns in Gestalt gleich großer, plattenförmiger Schichten von gleicher Dicke gebracht und diese zu Kondensatoren gemacht, indem ihre beiden Seiten mit Metallbelegungen versehen werden, deren einer elektrische Ladungen zugeführt werden, während die andere zur Erde abgeleitet ist. Je mehr nun die Beladungen der ersteren Belegung erhöht werden können, eine je größere „Kapazität“ der gedachte Kondensator annehmen kann, bis sich zwischen beiden Belegungen eine bestimmte Spannungsdifferenz herausgebildet hat, um so besser wird der sie trennende Stoff dem Ausgleich elektrischer Ladungen entgegenwirken, um so besser vermag er als Isolator zu wirken, ein um so besseres „Dielektrikum“ wird er sein. Setzt man die unter gegebenen Bedingungen aufzunehmende Ladung des Kondensators = 1, wenn das Dielektrikum aus Luft besteht, so sind die für andere Dielektrika unter gleichen Umständen sich ergebenden Höchstladungen deren D i e l e k t r i z i t ä t s k o n s t a n t e n.[1]) Ein Lösungsmittel wird hiernach der Neigung eines gelösten Stoffes, elektrolytisch zu dissoziieren, um so mehr Vorschub leisten, je höher seine Dielektrizitätskonstante ist.

Wird die Dielektrizitätskonstante mit D bezeichnet, so geht der Ausdruck für die oben gedachte Arbeit über in

$$A = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r_1 + r_2}.$$

Die Arbeit zur Trennung zweier Ionen wie $Na^{\cdot}$ und Cl' läßt sich hiernach für $D = 1$ zu $5{,}4 \cdot 10^{-12}$ Erg berechnen;[2]) dagegen beträgt die mittlere Energie einer Gasmolekel bei 20° C etwa $5{,}8 \cdot 10^{-14}$ Erg; sie ist also 100mal zu klein, um in einer Umgebung von $D = 1$ die Trennung hervorbringen zu können. Für Wasser aber ist $D = 80$; damit sinkt hier der Betrag der Trennungsarbeit auf eine Größenordnung herab, wie ihn der einzelne Stoß der Wärmebewegung tatsächlich zu leisten vermag. Diese Ueberlegungen dürften danach der Natur der Sache wenigstens in den Grundzügen entsprechen.

[1]) Verfahren zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten s. W. NERNST, Z. phys. Ch. **14**, 622 (1893); P. DRUDE, Z. phys. Ch. **23**, 267 (1897).
[2]) W. KOSSEL a. a. O.

Daß in der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel eine Größe gegeben ist, welche ihre Eignung, das Dissoziationsbestreben der salzartigen Verbindungen zur Betätigung zu bringen, zahlenmäßig zu messen gestattet, ist schon in frühen Entwicklungsstadien der Theorie von der elektrolytischen Dissoziation von W. NERNST[1]) hervorgehoben werden. Daß diese Beziehungen in der Tat sehr weitgehend die Verhältnisse beherrschen, ist besonders durch die umfassenden Untersuchungen von P. WALDEN[2]) nachgewiesen worden. Er fand im Tetraäthylammoniumjodid $N(C_2H_5)_4J$, ein Salz, das in etwa 50 verschiedenen Lösungsmitteln sich einigermaßen reichlich löst und dabei Lösungen gibt, welche bei gleicher Salzkonzentration den elektrischen Strom mehr oder weniger gut leiten. Dabei zeigte sich ganz allgemein, daß ein Lösungsmittel um so stärker zu isonisieren vermag, je höher seine Dielektrizitätskonstante ist. Die Lösungsmittel, welche am besten Salze in elektrisch leitende Lösungen überführen, sind durchweg solche mit hoher Dielektrizitätskonstante (Ameisensäure 62, Wasser 80, Blausäure 96); solche mit kleiner Dielektrizitätskonstante (Benzol 2,3, Äther 4,6) haben sich dagegen als in dieser Hinsicht fast unwirksam erwiesen.

Diese physikalischen Wirkungen sind aber nicht die einzigen, durch welche ein Lösungsmittel die elektrolytische Dissoziation fördern kann. Es kommen noch chemische Wechselwirkungen zwischen den Salzen und dem Lösungsmittel hinzu. Zu ihrer Erläuterung müssen wir etwas weiter ausholen, wobei wir zugleich tiefere Einblicke in die Mannigfaltigkeit der salzartigen Verbindungen und der Ionen gewinnen werden.

Die Atome der chemischen Elemente vermögen, wie wir sahen, je nach ihrer Natur eine bestimmte Zahl von Elektronen abzugeben oder aufzunehmen; sie entspricht ihrer Wertigkeit oder Valenz. Man bezeichnet diese Zahl als die der Hauptvalenzen oder Elektrovalenzen des betreffenden Atoms. Gleiche Anzahlen dieser Hauptvalenzen halten sich elektrostatisch gebunden, wenn entgegengesetzt geladene Ionen zu einer salzartigen Verbindung zusammentreten.

Bei der verwickelten Natur des elektrischen Gesamtzustandes der Atome kann es nun aber nicht überraschen, wenn mit dieser Betätigung der Hauptvalenzen das gegenseitige Bindungsvermögen der Atome nicht erschöpft ist. In der Tat vermögen diese darüber hinaus sich noch zusammenzulagern. Das dreiwertige Eisenion vermag z. B. nicht nur die 3 mit ihm zu FeF_3 zusammentretenden Fluorionen zu binden, sondern FeF_3 vermag noch weitere $3F'$ an sich zu fesseln, wobei Kräfte wirken, die nicht durch Elektronenaufnahme oder -abgabe hervorgerufen sind, sondern von anderer, uns heute noch nicht näher bekannter, vermutlich aber auch elektrischer Natur sind. Wenn nun bei diesem Bindungsvorgange jene weiteren $3F'$ die auf ihrer Elektronenbindung beruhenden, freien Ladungen nicht betätigen, so müssen sie dem neuen Gebilde FeF_6 als freie Ladungen verbleiben, es muß als ein neues Ion FeF_6''' sich betätigen und z. B. $3Na^{\cdot}$ zu dem Salze Na_3FeF_6 binden. Ein solches Salz bezeichnet man als ein komplexes Salz, das Ion FeF_6''' als komplexes Ion.

Derartige Erscheinungen sind sehr verbreitet und von großer Mannigfaltigkeit. Als einige Typen solcher Komplexsalze seien die folgenden angeführt; dabei ist die Wertigkeit, die Zahl der Hauptvalenzen, der zentralen Atome durch römische Ziffern angegeben:

---

[1]) Z. phys. Ch. **13**, 531 (1894).

[2]) Z. phys. Ch. **46**, 182 ff. (1903); **54**, 218 ff. (1906); **61**, 633 (1908); **70**, 569 (1910); E. BAUR, Z. Elektroch. **11**, 936 (1905); **12**, 725 (1906); eine zusammenfassende tabellarische Zusammenstellung siehe bei M. LEBLANC, Lehrbuch der Elektrochemie, 7. Aufl., Leipzig bei O. Leiner, 1920, S. 144 u. 145. Ueber weitere Beziehungen der Dielektrizitätskonstante zur elektrolytischen Dissoziation s. F. KRÜGER, Z. Elektroch. **17**, 463 (1911); P. WALDEN, ebenda **27**, 34 (1921).

$KAg^{I}(CN)_2$	$K_2Cu^{II}Cl_4$	$Na_3Al^{III}F_6$	$K_2Si^{IV}F_6$	$K_2Nb^{V}F_7$
$KCu^{I}(CN)_2$	$K_2Pt^{II}Cl_4$	$K_3Cr^{III}Cl_6$	$K_2Sn^{IV}Cl_6$	
$K_3Cu^{I}(CN)_4$	$K_2Zn^{II}(CN)_4$	$K_3Cr^{III}(C_2O_4)_3$	$K_2Pt^{IV}Cl_6$	
	$K_4Fe^{II}(CN)_6$	$KAu^{III}Cl_4$	$K_4Mo^{IV}(CN)_8$	

Die Zahl einwertiger Ionen, welche ein zentrales Atom an sich zu lagern vermag, beträgt meist 1, 2, 4, 6 oder 8, wobei die Zahlen 6 oder 4 vorwalten; sie sind nach oben zu wesentlich durch den Raum begrenzt, in den das Kraftfeld des zentralen Atoms hineinreicht, und in dem sich die von ihm gebundenen Ionen wahrscheinlich möglichst symmetrisch anordnen. Man bezeichnet diese Zahl als die Koordinationszahl. Man stellt sich auch vor, daß sie die Zahl von „Nebenvalenzen" angibt, die das zentrale Atom neben seinen Hauptvalenzen zu betätigen vermag, worüber man freilich nicht vergessen darf, daß wir über die Natur dieser Nebenvalenzen und ihren eigentlichen Wesensunterschied von den Hauptvalenzen noch keine sichere Vorstellung haben. Bei unserem oben erörterten Beispiel würde man nach dieser Ausdrucksweise sagen, daß in FeF_6''' $3\,F'$ sowohl durch Haupt- wie durch Nebenvalenzen, und $3\,F'$ nur durch Nebenvalenzen gebunden sind, so daß sie ihre Hauptvalenzen noch betätigen und im Verhalten des komplexen Ions FeF_6''' nach außen zur Wirkung bringen können. Dieses verhält sich jetzt, so lange es besteht, wie irgendein selbständiges Ion, d. h. es betätigt sich als ein solches bei der Stromleitung und beim doppelten Umsatz. In der Lösung des dem Na_3FeF_6 entsprechenden Komplexsalzes $K_3Fe(CN)_6$, des Ferricyankaliums, hat das sonst das Kation $Fe^{\cdots}$ bildende Eisenatom diese Fähigkeit verloren und ist nur noch in dem Anion $Fe(CN)_6'''$ vorhanden, d. h. beim Stromdurchgang bewegt es sich nicht mehr in der Richtung des positiven sondern des negativen Stromes, und die Lösung des Salzes zeigt nicht mehr die Fällungsreaktionen des $Fe^{\cdots}$ und CN'; dafür hat sie neue Reaktionen, die des $Fe(CN)_6'''$, angenommen.

Aehnlich den bisher erörterten Halogen- und Cyanionen sind auch die OH' komplexbildend: den Salzen

$$K_2PtCl_6 \text{ oder } K_2SnCl_6$$

entsprechen

$$K_2Pt(OH)_6 \text{ oder } K_2Sn(OH)_6,$$

indem zu $Pt(OH)_4$ oder $Sn(OH)_4$ hinzutretende OH' sie zu den Anionen $Pt(OH)_6''$ oder $Sn(OH)_6''$ machen. In vielen Fällen können aus einer größeren Zahl um das zentrale Ion gelagerter OH' durch Kondensation Wassermolekeln austreten; in solcher Weise dürfen wir uns — obgleich gerade hier über den Mechanismus des Reaktionsverlaufs noch keine so gut experimentell durchgearbeitete Kenntnis zur Verfügung steht wie in den vorerwähnten Fällen — das Zustandekommen der sauerstoffhaltigen Anionen

$$Cl^{V}O_3'' \qquad P^{V}O_4''' \qquad P^{V}O_3' \qquad S^{VI}O_4'' \qquad Cl^{VII}O_4$$

denken.[1]) Sie sind also im Grunde mit den vorerwähnten komplexen Ionen wesensgleich; daß man diese durch die besondere Namengebung zusammenfaßt, rechtfertigt sich dadurch, daß immerhin ein Unterschied des Grades insofern besteht, als bei den komplexen Anionen die Einzelbestandteile des Komplexes auch als selbständige Ionen auftreten können, während dies für die der Anionen der Sauerstoffsäuren gar nicht oder in sehr untergeordnetem Maße der Fall ist, wenngleich auch hier Uebergänge, z. B. $As^{III}O_3'''$, $As^{V}O_4'''$, bestehen.

Aehnlich wie ein Ion nach seiner Koordinationszahl Anionen, also Molekeln aus Atomen und Elektronen, anlagern kann, vermag es, wie die Erfahrung lehrt, auch elektrisch neutrale Molekeln, und zwar immer eines für jede Einheit der Koordi-

[1]) Vgl. W. KOSSEL a. a. O.

nationszahl, zu fesseln. Hierbei werden gerade die Molekeln solcher Verbindungen, die als Lösungsmittel das Eintreten der elektrolytischen Dissoziation besonders begünstigen, wie H_2O, NH_3, SO_2, bevorzugt. Dadurch treten zumal die kristallwasserhaltigen Salze und die Ammoniakverbindungen der Salze in enge Beziehung zu den Komplexsalzen; es ist das große Verdienst von A. Werner[1]), diese Analogie klargestellt zu haben, alle diese Verbindungen in ihrer Beziehung zu den einfachen Salzen erkannt und die allgemeine Bedeutung dieser Erkenntnis für eine vertiefte Vorstellung über das Walten der chemischen Energie durch umfassende Experimentaluntersuchungen herausgearbeitet zu haben.

Kommen Salze wie $CuSO_4$ oder $NiCl_2$ in wässeriger Lösung mit überschüssigem NH_3 zusammen, so können Verbindungen mit NH_3 kristallisieren, in welchen in der Zahl der NH_3-Molekeln die in den Komplexsalzen hervorgetretenen Koordinationszahlen wiederkehren: $Cu(NH_3)_4SO_4$, $Ni(NH_3)_4Cl_2$, $Ni(NH_3)_6Cl_2$. In Lösungen geben sie die an doppelten Umsetzungen teilnehmenden Kationen: $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$, $[Ni(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$, $[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$; man bezeichnet auch solche als komplexe Ionen. An der Elektrovalenz der zentralen Atome hat sich dabei, wie nicht anders zu erwarten, nichts geändert. Zwischen den NH_3-haltigen komplexen Kationen und den durch Anlagerung von Anionen entstehenden komplexen Anionen bestehen stetige Uebergänge. Das dreiwertige Kobaltion z. B. kann einerseits $Co(NH_3)_6(NO_2)_3$, andererseits $Co(NO_2)_6K_3$, dort das Kation $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$, hier das Anion $[Co(NO_2)_6]'''$ bilden. Zwischen diesen Grenzen liegen Verbindungen wie $Co(NH_3)_5(NO_2)_3$, $Co(NH_3)_4(NO_2)_3$, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$. Die Art, wie in ihnen der Uebergang zwischen jenen Grenzen hervortritt, ergibt sich daraus, daß die Zahl von NO_2, die als Anionen in ihnen auftreten, in dem Maße abnimmt, als die Zahl der NH_3 unter der Koordinationszahl 6 bleibt. Diese Salze dissoziieren im Sinne der Schemata

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\NO_2\end{matrix}\right]^{II}(NO_2)_2 \qquad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right]^{I}NO_2 \qquad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]^{0}.$$

Die Verbindung $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ vermag den Strom überhaupt nicht mehr nennenswert zu leiten. Demgemäß vermag eine Menge der ersten Verbindung, welche 1 Co enthält, bei Stromdurchschnitt 2 $\oplus$, die entsprechende Menge der zweiten 1 $\oplus$ zu transportieren, und bei doppelter Umsetzung treten dort immer $1\,NO_2$, hier $2\,NO_2$ mit dem Co und den NH_3 in neue Verbindungen über. Ganz ähnlich sind in der Reihe $Co(NH_3)_6Cl_3$, $Co(NH_3)_5Cl_3$, $Co(NH_3)_4Cl_3$ 3, 2 und 1 Cl als Anionen zur Stromleitung oder zum doppelten Umsatz, z. B. zur Fällung mit $Ag^{\cdot}$ befähigt, die Ionenbildung also durch die Schemata

$$[Co(NH_3)_6]^{III}Cl_3 \qquad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]^{II}Cl_2 \qquad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]^{I}Cl$$

gekennzeichnet. Je weiter die Zahl der NH_3-Molekeln unter der Koordinationszahl bleibt, um so mehr von den durch Hauptvalenzen an das Kobalt gebundenen Anionen verlieren die Fähigkeit zur elektrolytischen Dissoziation. Erst nach Anlagerung von 6 NH_3 an das Kobaltatom können alle von ihm gebundenen Anionen in den Zustand der elektrolytischen Dissoziation gelangen; als Kation tritt ihnen aber jetzt nicht das einfache Kobaltion, sondern das Ion $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$ gegenüber; wir dürfen also schließen, daß durch das Zwischentreten von 6 NH_3 zwischen $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ und 3 Cl', das durch die Nebenvalenzen des $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ vermittelt wird, die Betätigung der Neigung zur elektrolytischen Dissoziation des Salzes $CoCl_3$ erst ermöglicht ist.

Ganz ähnliche Wirkung haben auch die Molekeln des Wassers. Damit sind wir nun wieder zu der Frage zurückgekehrt, zu deren Beantwortung die vorangehen-

---

[1]) Z. anorg. Ch. 3, 267 (1893) u. zahlreiche andere Untersuchungen, zusammengefaßt in: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Braunschweig 1913 bei Fr. Vieweg & Sohn.

den Erörterungen erforderlich waren, der Frage nämlich, inwiefern eine chemische Wechselwirkung des Lösungsmittels mit gelösten salzartigen Verbindungen auf deren elektrolytische Dissoziation fördernd wirken kann.

Zahlreiche Salze kristallisieren aus wässeriger Lösung mit bestimmten Zahlen von Molekeln Wasser, sogen. Kristallwasser; die darin auf 1 Atom des salzbildenden Metallatoms kommende Zahl von Wassermolekeln entspricht in sehr zahlreichen Fällen der Koordinationszahl, z. B.

$$[Mg(H_2O)_6]Cl_2 \qquad [Fe(H_2O)_6]Cl_3$$
$$[Ni(H_2O)_6]Br_2 \qquad [Al(H_2O)_6]Cl_3.$$

Auch hier kann, wenn die Anzahl der Wassermolekeln der Koordinationszahl noch nicht genügt, eine entsprechende Zahl der zur Anionenbildung befähigten Aequivalente hieran verhindert werden. So ist im grünen Chromchlorid

$$\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl$$

nur $^1/_3$ des Chlorgehalts sofort durch Silbernitrat in $AgCl$ überführbar, während im violetten Chromchlorid $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ alsbald das gesamte Chlor durch Silberlösung gefällt wird.[1]) Auch werden z. B. unter der Einwirkung des Wassers

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2 \text{ und } \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl \text{ in } \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]Cl_3 \text{ und } \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right]Cl_3$$

allmählich verwandelt, d. h. auch durch Anlagerung von H_2O an Stelle von NH_3 wird erst die volle Ionisation der hierzu befähigten Bestandteile der Salze erreicht.

Noch mannigfache andere Tatsachen lassen zusammen mit den angeführten keinen Zweifel über die große Verbreitung der Erscheinung, daß Wassermolekeln durch Anlagerung an Ionen, zumal Kationen, deren Uebergang in den Zustand der freien Ionen begünstigen, ja vielleicht oft erst ermöglichen, und daß wenigstens viele Kationen im freien Zustande wesentlich als Ionenhydrate auftreten.[2])

Die oben angegebene Formel

$$A = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r_1 + r_2}$$

lehrt, daß, zumal wenn durch Steigerung der Wertigkeit der Ionen die Beträge von e_1 und e_2 wachsen, auch der Radius mindestens eines der elektrostatisch aufeinander wirkenden Ionen durch Anlagerung von Wassermolekeln wachsen muß, damit der Arbeitsbetrag A einen Wert behält, wie ihn die Wärmebewegung der Ionen etwa zu leisten vermag. Auch dadurch, daß die Molekeln eines Lösungsmittels nach ihrer chemischen Natur solche Anlagerungsmöglichkeit gewähren, wird dieses besonders geeignet zur Förderung der elektrolytischen Dissoziation.

Hiernach gelangt man zu der Vorstellung, daß in wässeriger Lösung die elektrolytische Dissoziation einer salzartigen Molekel MX wenigstens in sehr vielen Fällen durch einen Vorgang vorbereitet werden muß, der etwa der Formel

$$MX + n\,H_2O \rightleftarrows [M(H_2O)_p]\,[X(H_2O)_q]$$

---

[1]) A. Werner u. A. Gubser, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 1601 (1901); vgl. auch A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 202—231.

[2]) Das Auftreten von Ionenhydraten ist zuerst von G. Ciamician, Z. phys. Ch. **6**, 403 (1890) und dann namentlich von A. Werner, Z. anorg. Ch. **3**, 267 (1893) als wahrscheinlich bezeichnet worden, ferner z. B. von F. Kohlrausch, Ber. d. Berl. Akad. 1902, 579; von A. Hantzsch, Z. phys. Ch. **61**, 302 ff. (1908); vgl. auch die Zusammenstellungen von E. W. Washburn, Jahrb. d. Radioaktivität **5**, 493 (1908); **6**, 69 (1909); N. Dhar, Z. Elektroch. **20**, 57 (1914); P. Walden, Z. Elektroch. **26**, 65 (1920). Vgl. auch die Erfahrungen von H. Goldschmidt, Z. phys. Ch. **70**, 627 (1910) und von G. Bredig, Z. Elektroch. **18**, 535 (1912) über katalytisches Zusammenwirken von Ionen und nichtdissoziierten Molekeln.

entspricht, wenn wir $p + q = n$ setzen und auch die an sich nicht zu leugnende, in vielen Fällen sogar wahrscheinliche Bindung von Wassermolekeln an das Anion in Betracht ziehen. Die elektrolytische Dissoziation selbst verläuft dann nach

$$[M(H_2O)_p] [X(H_2O)_q] \rightleftarrows [M(H_2O)_p]^+ + [X(H_2O)_q]^- .$$

Aehnliches gilt nach mannigfachen Erfahrungen auch von anderen Lösungsmitteln; im allgemeinen dürfen wir die Ionen als Ionensolvate vorliegend ansehen. Mit den hier erörterten, auf der chemischen Bindung von Molekeln des Lösungsmittels beruhenden Wechselwirkung von diesem und den ionenbildenden Atomen oder Atomgruppen sind die Beziehungen des ersteren zu den in ihm auftretenden Ionen freilich noch nicht erschöpft. Wir werden weiter unten noch sehen und erst dann begründen können, daß die Ionen bei ihrer Bewegung in einer Strombahn noch beträchtliche Mengen des Lösungsmittels durch elektrostatische Wirkungen mit sich zu führen vermögen; für das Zustandekommen des Zustandes der elektrolytischen Dissoziation sind diese Wirkungen aber nicht von Bedeutung.

Da nun aber im gleichen Lösungsmittel, für unsere Darlegungen, also lediglich im Wasser, das solvatbildende Kern-Atom bzw. die Atomgruppe für das Verhalten der Ionen die wesentlich bestimmenden Größen sind, so sind wir berechtigt, bei Erörterung des Verhaltens wässeriger Elektrolytlösungen der Einfachheit halber die Ionen ohne die in ihnen gebundenen Wassermolekeln zu betrachten, werden uns aber dieser immerhin willkürlichen Vereinfachung stets bewußt bleiben müssen und mehrfach Fälle kennen lernen, in denen gerade die Ionenhydrate besondere Berücksichtigung verlangen.

Kann nun, durch die erörterten Umstände gefördert, für eine salzartige Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel die elektrolytische Dissoziation eintreten, so wird ein um so größerer Bruchteil der vorhandenen Salzmolekeln ihr unterliegen, je weiter die in Freiheit getretenen Ionen durch das Lösungsmittel auseinandergetrieben werden, je weniger sich ihnen Gelegenheit bietet, zu ihren Partnern in solche Nähe zu gelangen, daß die elektrostatische Anziehung die freie Bewegung wieder aufhebt, je verdünnter also die Lösung ist. Wie die Gasdissoziation um so vollständiger wird, je geringer der Gasdruck ist, so wird auch die elektrolytische Dissoziation einer Salzmolekel eine um so weiter gehende, je kleiner ihr osmotischer Druck in der Lösung ist.

Bezeichnet man mit γ den Dissoziationsgrad, d. h. den dissoziierten Anteil, der gelösten Masse, so ist von je 1 Mol derselben noch der Anteil $(1 - \gamma)$ unzersetzt vorhanden. Bilde jede dissoziierende Molekel z Ionen, so liefert der dissoziierte Anteil von 1 Mol γz Ionen, welche jedes sich wie eine Molekel verhalten. Im ganzen sind also statt einer Molekel deren je $1 - \gamma + \gamma z$ vorhanden; diese Zahl bezeichneten wir oben mit i; es gilt also $i = 1 - \gamma + \gamma z$. Da, wie wir auf Seite 59 sahen, i mit wachsender Verdünnung zunimmt, gilt Gleiches auch von γ, was den eben vorgenommenen Ueberlegungen entspricht. Andererseits zeigt diese Rechnung, daß man auch mittels des z. B. aus Gefrierpunktsbestimmungen ermittelten Wertes von i auf den Dissoziationsgrad einer Lösung schließen kann.

4. Anwendungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht auf die elektrolytische Dissoziation.

Als auf einen umkehrbaren Vorgang können auf die elektrolytische Dissoziation die das chemische Gleichgewicht beherrschenden Gesetze, also bei konstant gedachter Temperatur vor allem das Massenwirkungsgesetz, angewendet werden. Dieses besagt folgendes:

Wenn für eine chemische Reaktion:

$$A + B \rightleftarrows A' + B'$$

oder allgemeiner:

$$n_1 A + n_2 B + n_3 C \ldots \rightleftarrows n_1' A' + n_2' B' + n_3' C \ldots$$

chemisches Gleichgewicht besteht, wo $A, B, C \ldots$ und $A', B', C' \ldots$ die am Vorgange beteiligten Molekelarten, $n_1, n_2 \ldots, n_1', n_2' \ldots$ die von den einzelnen Molekeln zum Umsatz erforderlichen Anzahlen bedeuten, und wenn man mit c_1, $c_2 \ldots, c_1', c_2' \ldots$ die Konzentrationen bezeichnet, in welchen $A, B \ldots, A'$, $B' \ldots$ im Gleichgewicht vorhanden sind, dann gilt

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_1' \cdot c_2'} = K$$

oder allgemeiner:

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot c_3^{n_3} \ldots}{c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdot c_3'^{n_3'} \ldots} = K.$$

Hierbei bedeutet K eine bei gegebener Temperatur nur von der Natur des Vorganges abhängige Konstante, die Gleichgewichtskonstante, für das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation die Dissoziationskonstante.

Von den zahlreichen wichtigen Folgerungen, welche dieses Gesetz für die elektrolytische Dissoziation zu ziehen erlaubt, und von denen unten noch einige weitere zu erörtern sein werden, sollen hier nur wenige, später öfters zu benutzende, angeführt werden; diese beziehen sich auf den Einfluß eines Elektrolyten auf einen zweiten, welcher ein Ion mit ihm gemeinsam hat.

Nehmen wir zunächst zwei Elektrolyte I und II, etwa zwei Säuren von verschiedenen, jedoch geringen Dissoziationsgraden und den Dissoziationskonstanten K_1 bzw. K_2. Die Lösungen seien von ihrem Sättigungspunkte erheblich entfernt. Das gemeinsame Kation ist hier $H^{\cdot}$, während die Anionen X' und X_1' verschieden sind. Die in der Lösung entstehenden elektrolytischen Gleichgewichte sind dann:

$$1.\ HX \rightleftarrows H^{\cdot} + X' \text{ und } 2.\ HX_1 \rightleftarrows H^{\cdot} + X_1'$$

Die Gesamtkonzentration von I sei c_1, die von II c_2; es sei zunächst jeder Elektrolyt für sich betrachtet, und zwar von jeder Lösung das gleiche Volumen V. Ist in solcher der Dissoziationsgrad β_1 bzw. β_2, so ergibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\beta_1^2 \cdot c_1}{1-\beta_1} = K_1 \text{ und } \frac{\beta_2^2 \cdot c_2}{1-\beta_2} = K_2.$$

Löst man nun in der gedachten Lösung von I so viel der Säure II auf, daß auch hier die Gesamtkonzentration der Säure II wieder c_2 ist, während das Gesamtvolumen der gemeinsamen Lösung nicht merklich von V verschieden sei, so entsteht die Frage, ob und wie weit jetzt beide Säuren sich in ihrem Dissiozationsgrade beeinflussen. Bezeichnen wir diesen in der gemeinsamen Lösung für I mit γ_1 und für II mit γ_2, so ist die Gesamtkonzentration der $H^{\cdot}$ in dieser Lösung $c_1\gamma_1 + c_2\gamma_2$, und diese ist für das elektrolytische Gleichgewicht jeder der beiden Säuren maßgebend. Dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_1 = \frac{\gamma_1(c_1\gamma_1 + c_2\gamma_2)}{1-\gamma_1}$$

$$K_2 = \frac{\gamma_2(c_1\gamma_1 + c_2\gamma_2)}{1-\gamma_2}$$

also:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1(1-\gamma_2)}{\gamma_2(1-\gamma_1)}.$$

Da die Säuren als wenig dissoziiert angenommen wurden, so wird $1-\gamma_2$ und $1-\gamma_1$ je von 1 so wenig verschieden sein, daß ihr Quotient nahezu = 1 ist; dann wird angenähert

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}; \quad \gamma_2 = \gamma_1 \frac{K_2}{K_1}.$$

Da ferner

$$\frac{\beta_1^2 \cdot c_1}{1-\beta_1} = K_1 = \frac{\gamma_1 (c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_2)}{1 - \gamma_1}$$

ist, so folgt, wenn wieder in erster Annäherung $1 - \beta_1 = 1 - \gamma_1 = 1$ gesetzt wird,

$$\beta_1^2 \, c_1 = \gamma_1 \left(c_1 \gamma_1 + c_2 \gamma_1 \frac{K_2}{K_1}\right) = \gamma_1^2 \left(c_1 + c_2 \frac{K_2}{K_1}\right),$$

also das Verhältnis des ursprünglichen Dissoziationsgrades zu dem durch den Zusatz der Säure II veränderten:

$$\frac{\beta_1}{\gamma_1} = \sqrt{1 + \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{c_2}{c_1}},$$

d. h. der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten wird durch einen zweiten mit einem gemeinsamen Ion um so stärker vermindert, je mehr die Dissoziationskonstante und die Konzentration des letzteren die entsprechenden Größen des ersten Elektrolyten überragen. Die Ableitung gilt streng nur für schwach dissoziierte Elektrolyte. Der Sinn des Einflusses eines Elektrolyten auf einen gleichionigen wird aber auch bei stark dissoziierten Elektrolyten der gleiche bleiben.

Es wird nun später gezeigt werden, daß Säuren und Basen sehr verschieden stark, häufig sehr wenig dissoziiert sind, während die Alkalisalze der Säuren oder die Chloride der Basen stets etwa gleich, und zwar stark, dissoziiert sind. Wir werden also die Dissoziation einer schwachen Säure durch ihr Alkalisalz, die einer schwachen Basis durch ihr Chlorid erheblich vermindern können. Da nun das Wasserstoffion das gemeinsame Merkmal der Säuren, die Konzentration des $H^{\cdot}$ in einer gegebenen Säurelösung das Maß ihrer „Stärke" ist, während die OH'-Konzentration in einer Basislösung deren Stärke als Basis mißt, so können durch die gedachten Zusätze ihrer Salze schwache Säuren bzw. Basen noch sehr viel weiter abgeschwächt werden. Eine starke, hoch dissoziierte Säure ist z. B. die Salzsäure, eine schwache die Essigsäure. Fügt man zu 1 Mol HCl in wässeriger Lösung 1 Mol $NaC_2H_3O_2$, so treffen hier im Wasser die Ionen $C_2H_3O_2'$ und $H^{\cdot}$ zusammen, aber in viel höherer Konzentration, als es die Dissoziationskonstante der Essigsäure erlaubt, es müssen also nach $H^{\cdot} + C_2H_3O_2' \rightarrow C_2H_4O_2$ Wasserstoffionen unter Bildung undissoziierter Essigsäure verschwinden, bis deren Dissoziationsgleichgewicht erreicht ist. Die dann noch übrig bleibende $H^{\cdot}$-Konzentration kann man durch Zufügen eines Ueberschusses von Natriumacetat immer noch weiter vermindern; man kann hier also durch ein Neutralsalz eine ähnliche Verminderung der $H^{\cdot}$-Konzentration bewirken, wie durch allmähliche Neutralisation mit einer Basis. Aehnlich kann man, da Ammoniak eine schwache Basis ist, durch Zusatz überschüssigen Chlorammoniums eine starke Basis abstumpfen.

Im Anschluß hieran sei der Einfluß eines gleichionigen Elektrolyten auf ein schwer lösliches Salz erörtert, also der Fall, daß die Lösung in bezug auf einen der beiden Elektrolyten gesättigt ist. Als Beispiel sei das so schwer lösliche Chlorsilber gewählt. Wird dieses mit reinem Wasser behandelt, so geht zwar sehr wenig, immerhin aber eine durch Schwefelnatrium noch nachweisbare Menge Chlorsilber in das Wasser über. Ist das Wasser mit Chlorsilber bei konstanter Temperatur gesättigt, so herrscht Gleichgewicht zwischen dem ungelöst gebliebenen festen und dem gelösten Chlorsilber. Dessen Konzentration ist jetzt eine ganz bestimmte, c_{AgCl}. Gelöstes Chlorsilber aber wird, zumal die Lösung hoch verdünnt ist, weitgehend elektrolytisch dissoziiert sein. Zu dem Gleichgewicht, welches zwischen dem festen und dem ihm entsprechenden gelösten, undissoziierten Salz besteht, gesellt sich also noch ein zweites Gleichgewicht,

zwischen dem letzteren und seinen Ionen: $AgCl \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cl'$. Sei die Konzentration der $Ag^{\cdot}$ mit $c_{Ag^{\cdot}}$, die der Cl' mit $c_{Cl'}$ bezeichnet, so ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_{Ag^{\cdot}} \times c_{Cl'}}{c_{AgCl}} = \text{Konst.}$$

Da hierin aber in mit Chlorsilber gesättigten Lösungen c_{AgCl} bei konstanter Temperatur auch konstant ist, so kann der Nenner des Bruches in die Konstante mit einbezogen werden, und es ist $c_{Ag^{\cdot}} \times c_{Cl'} = \text{Konst.}$, d. h. das Produkt der Ionenkonzentrationen eines schwer löslichen Salzes, das Löslichkeitsprodukt, ist für eine gesättigte Lösung bei gegebener Temperatur konstant.

Fügt man etwa einem größeren Volumen der gesättigten Chlorsilberlösung einige Tropfen starker Chlorkaliumlösung hinzu, so wird die Konzentration der Chlorionen stark erhöht, der Betrag $c_{Cl'}$ steigt; da aber der Wert des Löslichkeitsproduktes stets konstant bleiben soll, muß $c_{Ag^{\cdot}}$ sinken, und zwar dadurch, daß Silberionen durch Vereinigung mit Chlorionen in undissoziiertes Chlorsilber übergehen. Da aber die Lösung in bezug auf dieses gesättigt ist, muß es sich ausscheiden. Ganz ebenso muß sich das feste Chlorsilber vermehren, wenn man statt Chlorkalium einige Tropfen starker Silbernitratlösung der Chlorsilberlösung beifügt. Es ergibt sich also, daß die Löslichkeit eines schwer löslichen Salzes in Wasser vermindert wird, wenn letzteres eines der Ionen dieses Salzes im Ueberschuß enthält, und zwar so weit, daß stets das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Salzes seinen Wert konstant erhält. Würde es sich z. B. um einen Niederschlag wie $Ni(OH)_2$ handeln, so würde seine Löslichkeit proportional dem Quadrat der OH'-Konzentration der Lösung abnehmen, da hier nach dem Massenwirkungsgesetz $c_{Ni^{\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^2 = \text{Konst.}$ ist, usf.

Der entgegengesetzte Fall ist der, daß das der Lösung des schwer löslichen Salzes zugefügte leicht lösliche Salz mit jenem die Entstehung komplexer Ionen herbeiführt. Als Beispiel kann das in bezug auf geringe Löslichkeit in Wasser dem Chlorsilber ähnliche Cyansilber dienen. Befindet sich solches in Berührung mit Wasser, also auch im Gleichgewicht mit seiner gesättigten wässerigen Lösung, und erhält diese einen Zusatz überschüssiger Cyanionen etwa durch Cyankalium, so wird nicht nur kein Cyansilber ausgefällt, sondern solches gelöst. Diese Tatsache deutet man sich folgendermaßen: Aus der Lösung von Cyansilber in Cyankalium kann das Komplexsalz $KAgCy_2$ kristallisiert erhalten werden. Die Komplexsalze entstehen, wie wir oben (S. 69) dargetan haben, durch Anlagerung von Anionen an Salzmolekeln, das oben genannte Salz nach $AgCy + K^{\cdot} + Cy' \rightleftarrows K^{\cdot} + AgCy'_2 \rightleftarrows KAgCy_2$. Es ist nun, wie oben schon gesagt, eine allgemein verbreitete Eigenschaft der Komplexsalze, daß sie mehr oder weniger stark in ihre Ausgangsstoffe sich zurückzuverwandeln streben, daß sie also mit diesen im Dissoziationsgleichgewichte stehen. Im vorliegenden Falle bestehen in der Lösung also die Gleichgewichte:

$$KAgCy_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + AgCy'_2\,;\; AgCy'_2 \rightleftarrows Cy' + AgCy\,;\; AgCy \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cy'\,;$$

ziehen wir die beiden letzteren zusammen, so erhalten wir

$$Ag^{\cdot} + 2\,Cy' \rightleftarrows AgCy'_2\,;$$

ein komplexes Ion verhält sich also in Lösung, als wenn es unmittelbar mit allen Ionen, die aus ihm hervorgehen können, im Gleichgewicht wäre.

Tritt nun in unserem Fall die mit festem $AgCy$ im Gleichgewicht befindliche $Ag^{\cdot}$-Konzentration mit einem Ueberschusse von Cy' zusammen, so tritt im Gleichgewicht der Vorgang $\rightarrow$ ein. Er vermindert den Wert von $c_{Ag^{\cdot}}$, und zwar offenbar um so mehr, ein je größerer Ueberschuß von Cy' die $Ag^{\cdot}$ in $AgCy_2'$ hinüberdrängt. Diese Verminderung der $Ag^{\cdot}$-Konzentration ist nun eine so bedeutende, daß das

Löslichkeitsprodukt $c_{Ag^{\cdot}} \times c_{Cy'} =$ Konst. nicht mehr erreicht ist; es muß also das undissoziierte Cyansilber neue Ionen liefern, und das feste Cyansilber jenes ergänzen, also in Lösung übergehen. Auf diese Weise können erhebliche Silbermengen in Cyankalilösung übergehen, und es ist leicht, eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium zu erhalten, welche in der Raumeinheit die gleiche Silbermenge wie etwa eine mäßig konzentrierte Silbernitratlösung enthält. Zwischen beiden besteht aber ein sehr beträchtlicher Unterschied; die letztere enthält die Ionen $Ag^{\cdot}$ und NO_3', und da das Silbernitrat ein erheblich dissoziiertes Salz ist, enthält sie reichliche Mengen von $Ag^{\cdot}$. In der cyankalischen Lösung aber befindet sich das Silber wesentlich im Anion $AgCy_2'$, und nur insofern dieses sich mit seinen Bestandteilen $Ag^{\cdot}$ und Cy' in das Gleichgewicht $AgCy_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2Cy'$ setzt, hat die Lösung einen gewissen Gehalt an $Ag^{\cdot}$. Dieser ist nun hier tatsächlich ein so geringer, daß das Silberion in solcher Lösung nicht einmal mit Kaliumjodid gefällt werden kann, d. h. er ist ein noch geringerer, als er in einer gesättigten Lösung des dem Chlorsilber an Löslichkeit noch weit nachstehenden Jodsilbers vorhanden ist.

Nach der großen Mannigfaltigkeit und Häufigkeit, in der die Komplexsalzbildung vorkommt, sind Erscheinungen, wie die eben erörterte, sehr verbreitet. Den bei fast allen Schwermetallen auftretenden komplexen Cyaniden reihen sich die analogen, früher schon angeführten, komplexen Chloride wie $(NH_4)_2SnCl_6$, Na_2PtCl_6, ferner komplexe Pyrophosphate, Thiosulfate, Oxalate, Tartrate usw. an. Stets sind dabei die komplexen Ionen im Gleichgewichte mit ihren Bestandteilen zu denken. Die in diesen Gleichgewichten auftretenden Konzentrationen der freien Bestandteile dieser Komplexe können dabei außerordentlich verschieden sein und je nach deren Art zwischen den winzigsten, nur mit feinsten Mitteln noch wahrnehmbaren Beträgen bis zu erheblichen Bruchteilen der Komplexe schwanken. Je geringer verhältnismäßig die Konzentration der Spaltungsprodukte ist, um so höher ist die Komplexität, die Beständigkeit des komplexen Ions. [1]) Wenn wir oben (S. 70) sagten, daß komplexe Ionen die Fällungsreaktionen ihrer Bestandteile nicht mehr zeigen, so wurde dort schon hinzugefügt, daß dies natürlich nur der Fall ist, so lange sie als solche vorhanden sind. Jetzt können wir die hierfür maßgebenden Bedingungen näher bezeichnen: Ein komplexes Ion wird eine Fällungsreaktion eines seiner Bestandteile dann nicht geben, wenn dessen Konzentration zugleich mit der des fällenden Ions das Löslichkeitsprodukt der zu fällenden Verbindung nicht überschreitet. Also die Komplexität eines komplexen Ions und die Empfindlichkeit der betreffenden Fällungsreaktion eines seiner Bestandteile bestimmen es gemeinsam, ob in der Lösung eines komplexen Ions diese oder jene Fällungsreaktion seiner Bestandteile eintreten kann [2]).

Im vorerwähnten Falle ist die Komplexität von $AgCy_2'$ so groß, daß die $Ag^{\cdot}$, wie bemerkt, durch J' nicht mehr fällbar sind; dagegen sind sie es durch S'' infolge der außerordentlich kleinen Löslichkeit von Ag_2S. Aehnlich sind $FeCy_6'''$, $Cr(C_2O_4)_3'''$, $CuCy_4'''$ so hoch komplex, daß die Konzentration der freien Bestandteile dieser Komplexe durch keine Fällungsmittel mehr nachweisbar ist. Dagegen sind in $CuCy_2'$, $CdCy_4''$, HgJ_4'' die Metallionen durch Schwefelwasserstoff, nicht aber durch $NaOH$ fällbar. Weniger beständige Komplexe werden, wie die Gleichgewichtsgleichungen lehren, in ihrem Bestande geschützt durch gesteigerte Konzentration eines ihrer Bestandteile: so ist $AgCl$, das, wie wir sahen, durch kleine

[1]) Messende Versuche hierüber siehe vor allem in den zahlreichen, aus den Jahren 1895—1905 stammenden Untersuchungen von R. Abegg und G. Bodländer und ihren Mitarbeitern in der Zeitschr. f. anorg. Chemie und der Zeitschr. f. Elektrochemie.

[2]) Mannigfache Anwendungen dieser Ueberlegungen siehe in dem grundlegenden Werke von W. Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 7. Aufl., Dresden 1920 bei Th. Steinkopf, sowie bei W. Böttger, Qualitative Analyse vom Standpunkte der Ionenlehre, 3. Aufl., Leipzig 1913 bei W. Engelmann.

Cl'-Konzentrationen eine Löslichkeitsverminderung erfährt, in konzentrierter $NaCl$-Lösung löslich, indem die große Cl'-Konzentration ein komplexes $AgCl_x$-Anion in seinem Bestande erhält; $CuCl$ ist in starker Salzsäure löslich und wird durch Wasser wieder gefällt. Eine etwas stärkere Zerfallsneigung tritt, wie es stets bei Dissoziationen der Fall ist, bei steigender Verdünnung in zunehmendem Maße hervor. So gibt $PtCl_6''$ in konzentrierter Lösung von Na_2PtCl_6 noch so wenig Cl', daß Zusatz von $Ag^{\cdot}$ kein $AgCl$, sondern Ag_2PtCl_6 fällt, während in verdünnter Lösung das Umgekehrte stattfindet.

Auch die sauerstoffhaltigen Anionen sind, wie oben (S. 70) dargetan, als komplexe Ionen anzusehen; ganz ähnlich große Beständigkeitsunterschiede wie bei den Halogen-, Cyan- usw.-Komplexen kennzeichnen auch sie. Während die aus Nichtmetallen und manchen Metallen hervorgehenden Sauerstoffsäuren so beständige Anionen geben, daß, wie z. B. in SO_4'', ClO_3', ClO_4', MnO_4', in ihnen auch nicht die geringste Konzentration der freien Bestandteile nachweisbar ist, lassen sich aus den Salzen der Zinnsäure oder der arsenigen Säure die nur aus den freien Metallionen hervorgehenden, zugehörigen Sulfidniederschläge mit S'' ausfällen.

Auch die Ammoniak enthaltenden komplexen Kationen stehen stets mit ihren Bestandteilen mehr oder weniger weitgehend im Gleichgewicht. $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ oder $[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ sind deshalb in wässeriger Lösung nur gegenüber einem Ueberschuß von Ammoniak beständig. Andernfalls wird z. B. in dem Gleichgewicht $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot}+4NH_3$ die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration so groß, daß gegenüber der nach $NH_3+H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot}+OH'$ bedingten OH'-Konzentration das Lösungsprodukt von $Cu(OH)_2$ überschritten wird, und dieses ausfällt. Andererseits sind die Ammoniakkomplexe des dreiwertigen Co so beständig, daß man die verdünnten Lösungen z. B. von $Co(NH_3)_5Cl_3$ kochen kann, ohne daß $Co(OH)_3$ ausfällt.

Wie diese Ammoniakkomplexe dürften sich auch die Ionenhydrate verhalten. Wenngleich der sichere experimentelle Beweis noch aussteht, so sind wir doch aus Gründen der Analogie berechtigt, auch das Bestehen von Gleichgewichten wie $M(H_2O)_p{}^{\nu\oplus} \rightleftarrows M^{\nu\oplus}+pH_2O$ anzunehmen, in denen im allgemeinen die Konzentration der freien Metallionen eine verhältnismäßig kleine sein wird. Wie die Ionenhydrate mit den komplexen Ionen auf gleicher Stufe stehen, so ergibt sich hiernach überhaupt der Dissoziationszustand auch in den Lösungen des einfachen Metallsalzes als grundsätzlich ähnlich mit dem, der in den Lösungen der Komplexsalze herrscht.

Dieser Schluß wird nach anderer Seite noch durch die Ueberlegung erhärtet, daß, wenn z. B. ein Chlorid mit Chlorionen Komplexe bilden kann, es dies wahrscheinen auch mit den aus Molekeln seinesgleichen stammenden Cl' tun wird, daß also z. B. in Chlorkaliumlösungen für einen gewissen Teil des Salzes auch ein Dissoziationsgleichgewicht etwa wie $(KCl)_n \rightleftarrows K^{\cdot} + (KCl)_{n-1}Cl'$ bestehen kann; freilich scheint es, daß derartige Gleichgewichte nur in höheren Elektrolytkonzentrationen von merklichem Umfange sind.[1])

Der nähere Einblick in die Einzelheiten der Ionengleichgewichte ist namentlich dort, wo es sich um Komplexbildung einer Salzmolekeln mit solchen ihresgleichen handelt, durch theoretische und experimentelle Schwierigkeiten noch verschlossen: ein zuverlässiger Weg zur genauen Ermittelung der Konzentrationen der Ionen und Molekeln, die an den in den Lösungen stärkerer Elektrolyte herrschenden Gleichgewichten teilnehmen, ist noch nicht gefunden. Wo jedoch die elektrisch geladenen Bestandteile des Gleichgewichtes gegen die in ihrer Konzentration zuverlässig zu bestimmenden ungeladenen Molekeln zurücktreten, wie in den Lösungen der meist schwach dissoziierten Säuren und Basen, oder wo durch

---

[1]) Vgl. G. Bredig, Z. phys. Ch. **13**, 202 (1894); R. Abegg u. St. Labendzinski, Z. Elektroch. **10**, 77 (1904).

sehr hohe Verdünnung, wie in den gesättigten Lösungen schwerlöslicher Salze, die Selbstkomplexbildung außer Betracht bleiben darf, da treten diese Schwierigkeiten zurück. Auf diese beiden Fälle konnten wir daher im voraufgehenden das Massenwirkungsgesetz in guter Uebereinstimmung mit Erfahrungstatsachen exakt anwenden. Aehnliche Fälle gibt es in großer Zahl; in ihnen hat sich immer wieder die quantitative Betrachtung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichtes vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes als ein erfolgreich zu beschreitender Forschungsweg gezeigt. Die Ausbildung unserer Vorstellungen in der Richtung, daß sie uns auch die Gleichgewichte mit höheren Ionenkonzentrationen quantitativ genauer zu überblicken gestatten, ist eine wichtige, freilich auch schwierige und verwickelte Aufgabe der Zukunft.

Kapitel 4.

Die Wanderung der Ionen.

1. Wanderungsgeschwindigkeit und Ueberführungszahl.

Der Stromdurchgang durch einen Elektrolyten erfolgt, wie wir gesehen haben, dem FARADAYschen Gesetze entsprechend, in der Weise, daß unter dem Einfluß der von außen zwischen den Elektroden erzeugten Spannungsdifferenz positive Ionen in der Richtung des positiven Stromes, negative Ionen in entgegengesetzter Richtung wandern und so Elektrizitätsmengen von einer Elektrode zur entgegengesetzten befördern.

Um diese Vorgänge der Ionenwanderung etwas genauer kennen zu lernen, denken wir uns zwei einander parallel angeordnete ebene Platinbleche als Elektroden in einen Elektrolyten tauchend und betrachten einen zur Strombahn senkrechten Querschnitt des Elektrolyten.

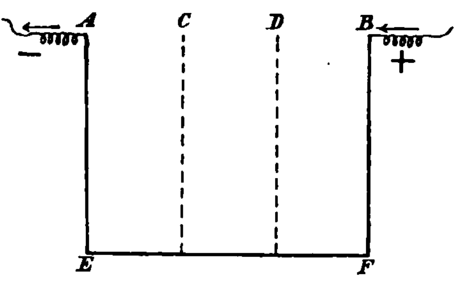
Fließt eine bestimmte Strommenge b durch einen metallischen Leiter, so kann man sich, wie oben (S. 3) dargetan, im Sinne der älteren Vorstellung von zwei gegeneinander strömenden Elektrizitätsarten, den Vorgang in der Weise verlaufend denken, daß immer gleich viel positive und negative Elektrizität, also immer $+\frac{b}{2}$ und $-\frac{b}{2}$ jeden Querschnitt durchfließt. Würde auch der Stromdurchgang durch Elektrolyte in solcher Weise vor sich gehen, so hieße das, daß durch den gedachten Querschnitt in jedem Augenblick auch gleich viele positive Ladungen auf Kationen und negative Ladungen auf Anionen sich gegeneinander bewegten, so daß also, wenn diese Ionen einwertig wären, gleich viel positive und negative Ionen in jedem Augenblick durch irgendeinen Querschnitt des Elektrolyten hindurchgingen. Das aber könnte offenbar nur der Fall sein, wenn beide Ionenarten mit gleicher Geschwindigkeit sich durch den Elektrolyten zu bewegen vermöchten. Ihre Geschwindigkeit wird nun, da die treibende Kraft, das zwischen den Elektroden herrschende Potentialgefälle, für beide die gleiche ist, bedingt sein durch die ihrer Fortbewegung entgegenstehenden Reibungswiderstände. Vergleicht man aber unter diesem Gesichtspunkte z. B. die Kationen von Salzsäure, Chlorkalium und Pararosanilinchlorhydrat $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $C_{19}H_{18}N_3^{\cdot}$ miteinander, so leuchtet bei so großer materieller Verschiedenheit ein, daß, wenn selbst in einem Fall eine solche Gleichheit der Geschwindigkeiten von Anion und Kation vorhanden wäre, sie für andere Fälle keineswegs zuzutreffen brauchte, also jedenfalls keine allgemeine Eigenschaft wäre. Wir werden uns also vorzustellen haben, daß die Ionen eines Elektrolyten mit *verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit* begabt sind, also durch einen Querschnitt eines Elektrolyten in einer bestimmten Zeit bei demselben treibenden Potentialgefälle verschiedene Anzahlen positiver und negativer einwertiger Ionen, also auch verschiedene Mengen positiver und negativer Elektrizität, hindurchgehen.

Der elektrische Zustand eines Elektrolyten ist nun vor wie während der Elektrolyse ein völlig neutraler. Denn die elektrolytische Dissoziation erzeugt stets positive und negative Ionen in äquivalenter Menge, d. h. gleich viel positive und

negative Ladungen, und andererseits entzieht die Elektrolyse, wie wir sahen, in jedem Augenblick dem Elektrolyten gleich viel positive und negative Ladungen.

Dieser Zustand kann nun auch durch die Verschiedenheit der Beweglichkeit von Kationen und Anionen während der Elektrolyse nicht gestört werden; denn geschähe dies, würde z. B. der eine Teil des Elektrolyten eine positive Ladung durch einen kleinen Ueberschuß an Kationen erfahren, so würden die hohen Ladungen, welche sich auf den Ionen befinden, sofort durch elektrische Abstoßung gleichartiger und Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen verhindern, daß diese Störung fortbestände. In Wirklichkeit tritt nun auch eine solche gar nicht ein, vielmehr besteht die Wirkung der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nur darin, daß die Konzentration des Elektrolyten in der Nähe der Elektroden Veränderungen erfährt, welche nicht allein vom Faradayschen Gesetze, sondern auch vom Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen abhängen.

Diese Verhältnisse können sehr gut an einem von Le Blanc gegebenen konkreten Beispiel überblickt werden. Sei (Figur 42) *AEFB* eine elektrolytische Zersetzungszelle, und seien *AE* und *BF* die gedachten, aus Platinblech bestehenden Elektroden zugleich zwei parallele Wände dieser Zelle. Sie sei durch zwei poröse, den Elektroden parallele Zwischenwände *C* und *D* in drei gleiche Teile geteilt: die Porosität von *C* und *D* sei eine solche, daß sie den Durchtritt des Stromes, also von Ionen, nicht hindere, die mechanische Vermischung des Elektrolyten in den drei Abteilungen aber nicht zulasse. Als Elektrolyt diene Salzsäure, deren Kationen $H^{\cdot}$, wie wir vorwegnehmen wollen, etwa 5 mal so schnell zu wandern vermögen als ihre Anionen Cl'. Es sollen nun 96 500 Coulombs den Elektrolyten durchfließen; dadurch wird an der Kathode A zunächst 1 Grammatom Wasserstoff vom Strome abgeschieden. Nehmen wir nun einen Querschnitt des Elektrolyten unmittelbar an der Kathode an, so werden durch ihn in der gleichen Zeit 5 mal so viel $H^{\cdot}$-Ionen als Cl'-Ionen hindurchtreten können: von den 96 500 Coulombs, welche ihn durchfließen, werden also $^5/_6$ durch Wasserstoffionen der Kathode zugeführt, während $^1/_6$ von den Chlorionen in entgegengesetzter Richtung auf die Anode zu transportiert wird. Diese letzteren aber lassen nun die ihnen äquivalenten, also $^1/_6$ von 96 500 Coulombs tragenden Wasserstoffionen an der Kathode zurück, und so liegt in dem gedachten unmittelbar vor der Kathode sich befindenden Querschnitt ein ganzes Grammion Wasserstoff für die Entladung an der Kathode verfügbar vor, obgleich nur $^5/_6$ Grammionen Wasserstoff auf die Kathode zugewandert sind. Die Wirkung dieser durch die Ionenwanderung unmittelbar an der Kathode geschaffenen Zustände führt also dahin, daß 1 $H^{\cdot}$, welches für den Uebertritt von 96 500 Coulombs negativer Elektrizität von der Kathode in den Elektrolyten hier nach dem Faradayschen Gesetze zur Entladung kommen muß, dafür auch tatsächlich zur Verfügung steht.



Figur 42.

Betrachten wir nun den Querschnitt *C*. Auch durch diesen werden die 96 500 Coulombs, und zwar zu $^5/_6$ in der Richtung nach der Kathode von den positiven, zu $^1/_6$ in der Richtung nach der Anode von den negativen Ionen transportiert: es werden $^5/_6$ Grammionen Wasserstoff in den Abteil *AC* einwandern und $^1/_6$ Grammionen Chlor aus diesem aus und in den Abteil *CD* einwandern. Wenn jeder Abteil ursprünglich z. B. 10 Grammolekeln Chlorwasserstoff gelöst enthielt, so sind also in Abteil *AC*

durch kathodische Wasserstoffabscheidung verloren	$-1\ H^{\cdot}$
durch Wanderung hinzugekommen	$+\,^5/_6\ H^{\cdot}$
also Gesamtverlust an $H^{\cdot}$	$^1/_6\ H^{\cdot}$
Zugleich sind nach CD ausgewandert	$^1/_6\ Cl'$.

Mithin ist im Abteil AC genau so viel $H^{\cdot}$ wie Cl' verschwunden, der elektrisch neutrale Zustand also erhalten geblieben, und die Menge des Elektrolyten um $^1/_6$ Aequivalent HCl vermindert worden.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Betrachtung des Abschnittes BD. Durch einen an der Anode liegenden Querschnitt des Elektrolyten wird nur $^1/_6$ Grammion Chlor auf die Anode zuwandern. Dagegen werden $^5/_6$ Grammion Chlor, welche von den nach der Kathode wandernden $^5/_6$ Grammion Wasserstoff zurückgelassen sind, an der Anode die zugewanderten Chlorionen zur Menge von 1 g-Aequivalent Cl'-Ion ergänzen, welches ja entladen werden muß, wenn 96 500 Coulombs durch die Anode treten. Durch den Querschnitt D wandert nun $^1/_6$ Grammion Chlor in den Abteil BD, während $^5/_6$ Grammion Wasserstoff ihn durch Uebertritt nach CD verlassen. So ergibt sich für BD folgende Bilanz:

durch anodische Chlorentladung verloren	$-1\ Cl'$
durch Wanderung hinzugekommen	$+\,^1/_6\ Cl'$
also Gesamtverlust an Cl'	$^5/_6\ Cl'$
Zugleich sind nach CD ausgewandert	$^5/_6\ H^{\cdot}$

Es sind also auch im Anodenraum genau soviel $H^{\cdot}$ wie Cl' verschwunden, der Salzsäureverlust durch Elektrolyse beträgt aber hier $^5/_6$ Aequivalent HCl.

Im Abteil CD aber ist die Konzentration unverändert geblieben, denn es sind durch C genau soviel $H^{\cdot}$ und Cl' aus- bzw. eingewandert, wie durch D ein- bzw. ausgewandert. Dieses Verhalten eines Zwischenabteils ist offenbar notwendig, damit die oben betrachteten Verhältnisse ohne Störung in die Erscheinung treten. Diese zeigen, daß, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten von $H^{\cdot}$ und Cl' sich wie $5:1$ verhalten, die Salzsäureverluste an der Kathode und an der Anode $^1/_6$ und $^5/_6$ betragen, sich also wie $1 : 5$ verhalten.[1]) Die obige Darlegung kann, sofern nur an beiden Elektroden die elektrolytischen Produkte den Ionenzustand verlassen und nicht durch sekundäre Umsetzungen wieder in den Elektrolyten zurückkehren, beliebig verallgemeinert werden, und man gelangt so zu dem Satz:

Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation und Anion ist gleich dem Verhältnis der Elektrolytverluste an der Anode zu dem an der Kathode.

Noch allgemeiner und der experimentellen Bearbeitung besser zugänglich ist die Betrachtungsweise in folgender Form: Wenn z. B. an einer Kathode, der zugeführten Strommenge nach, 1 Aequivalent eines Kations abgeschieden ist, so müßte, wenn keine Zuwanderung stattgefunden hätte, der Verlust an der Kathode 1 Aequivalent betragen. Ist nun aber statt dessen nur ein geringerer Verlust, etwa im Betrage von n Aequivalenten, an der Kathode durch chemische Analyse der Kathodenlösung nachweisbar, so kommt das daher, daß $(1-n)$ einwertige Kationen eingewandert sind, mithin n einwertige Anionen ausgewandert sein müssen, damit die zur Abscheidung von 1 Aequivalent erforderliche Elektrizitätsmenge auch durch einen als Grenze der Kathodenlösung gedachten Querschnitt durchgegangen ist. Kationen und Anionen beteiligen sich dann also an der Ueberführung des Stromes im Verhältnis $\frac{1-n}{n}$. Sei die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations mit l_K, die des Anions mit l_A bezeichnet, so ergibt sich:

[1]) In sehr anschaulicher Weise lassen sich diese Beziehungen an einem von E. MÜLLER (Z. Elektroch. 6, 589 [1900]) konstruierten Modell erläutern.

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{1-n}{n}.$$

Die Größe n wird als die **Ueberführungszahl** bezeichnet.

Obige Formel kann auch geschrieben werden:

$$n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$$

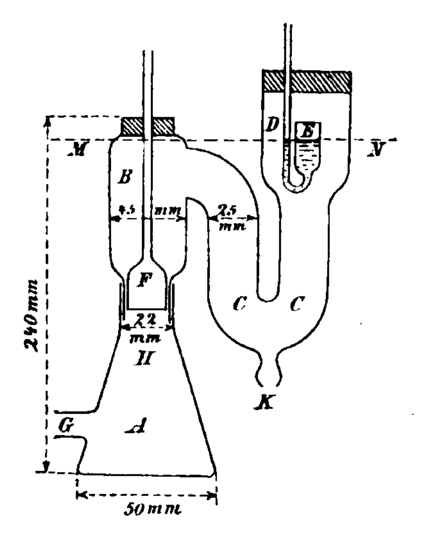
und besagt in dieser Gestalt, daß die Ueberführungszahl des Anions das Verhältnis seiner Wanderungsgeschwindigkeit zur Summe der gesamten Wanderungsgeschwindigkeiten eines Elektrolyten bedeutet.

Die Grundlage für die eben angestellten Ueberlegungen ist theoretisch und experimentell durch die für die Elektrochemie höchst bedeutungsvollen, bereits 1853—1859 durchgeführten, Untersuchungen von W. HITTORF [1]) gelegt worden.

2. Bestimmung der Ueberführungszahl.

Für die **Bestimmung der Ueberführungszahl** n trifft man eine Anordnung, wie sie den bei der Herleitung dieser Dinge gemachten Voraussetzungen, also dem Schema der Figur 42 entspricht. Es ist nämlich dazu erforderlich, daß Kathoden- und Anodenraum während des Versuches durch einen Zwischenraum unveränderter Konzentration getrennt bleiben, und daß man Kathoden- oder Anodenlauge oder beide zwecks Analyse aus dem Apparat entfernen kann, ohne daß dabei die in ihnen eingetretenen Konzentrationsänderungen gestört würden.

Diesen Zwecken entsprechen eine ganze Reihe von Apparaten, welche HITTORF u. a. benutzten.[2]) Sehr genaue Bestimmungen von Ueberführungszahlen sind später von H. JAHN und seinen Schülern ausgeführt worden. Der dabei benutzte Apparat sei als Beispiel eines für solche Versuche sehr geeigneten hier beschrieben,[3]) (Fig. 43.) Die Anordnung besteht aus dem konischen Kolben A, in dessen Hals bei H ein kurzes, weites Glasrohr B eingeschliffen ist. Dieses setzt sich fort in dem U-Rohr C, welches an seinem Ende bei D erweitert ist. Hier befindet sich das tabakpfeifenartig gestaltete, durch einen Stopfen getragene Glasrohr E, welches, mit Quecksilber gefüllt, als Kathode dient, gegebenenfalls auch durch eine anders eingerichtete Metallelektrode ersetzt werden kann. Die Anode wird durch den Tubus G in A dicht eingeführt; es darf an ihr keine Gasentwicklung eintreten, welche die vom Strom geschaffenen Konzentrationsänderungen stören würde. Deshalb benutzt man lösliche Anoden, und zwar solche aus amalgamiertem Kadmium oder Zink. Das Arbeiten mit diesem Apparat gestaltet sich folgendermaßen: In den Kolben A wird zunächst in G die Anode eingesetzt, und alsdann der Kolben für sich, mit einem besonderen, eingeschliffenen Stopfen verschlossen, gewogen. Darauf wird der Teil B auf A eingesetzt und nun, nachdem bei K das



Figur 43.

[1]) Ann. Phys. [2] **89**, 177; **98**, 1; **103**, 1; **106**, 388 u. 513; s. auch OSTWALDS Klassiker Bd. 21 u. **23**. Neuerdings Z. Elektroch. **8**, 481 (1902); Z. phys. Ch. **39**, 613 (1902) und **43**, 238 (1903).

[2]) Z. B. W. NERNST u. W. LÖB, Z. phys. Ch. **2**, 948 (1888); A. A. NOYES, ebenda **36**, 69 (1901). Vgl. auch OSTWALD-LUTHER, Physikalisch-chemische Meßmethoden, 3. Aufl. Leipzig 1910 bei W. Engelmann, S. 502 u. ff.

[3]) K. HOPFGARTNER, Z. phys. Ch. **25**, 119 (1898); s. auch H. JAHN, Z. phys. Ch. **37**, 674—676 (1901).

Ansatzrohr mittels Gummischlauch und Quetschhahn geschlossen ist, die zu elektrolysierende Lösung bis zur Höhe *MN* eingefüllt, der den in ihm beweglichen Glasstopfen *F* tragende Stopfen auf *B* und der die Kathode tragende Stopfen auf *D* angebracht, *E* so verschoben, daß es ein wenig unter das Lösungsniveau taucht, und nun die Elektrolyse begonnen. Dabei ist in den Stromkreis ein Silbercoulometer eingeschaltet. Nachdem ein schwacher Strom längere Zeit gewirkt hat, wird er unterbrochen, und der Stopfen *F*, welcher während der Elektrolyse sich im oberen Teile von *B* befand, herabgeschoben, so daß er *B* abschließt. Darauf wird der Hahn bei *K* geöffnet, so daß die Lösung aus *D* und *C* hier abfließt, während diejenige des unteren Teiles von *B* hier zurückbleibt. Nunmehr wird die Verbindung von *B* mit *A* aufgehoben, *A* wieder durch seinen Glasstopfen verschlossen und gewogen. Da man aus der vom Silbercoulometer gemessenen Strommenge die von der Anode in Lösung gegangene Metallmenge kennt, gibt diese zusammen mit der Gewichtszunahme von *A* gegen sein Leergewicht das Gewicht der Anodenlösung; von dieser kann man nun aliquote Teile analysieren. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der Anodenlösung vor und nach der Elektrolyse ergibt sich dann die gesuchte Ueberführungszahl. Dabei muß die Analyse des in *B* verbliebenen Lösungsrestes zeigen, daß hier die Konzentration unverändert geblieben ist.

Ein Beispiel sei zur Erläuterung angeführt, bei welchem die Ueberführungszahl des Anions im Chlornatrium ermittelt werden soll. Die ursprüngliche Lösung enthielt in 100 g 0,20 813 g $NaCl$; nach der Elektrolyse, bei welcher 0,4125 g Silber im Silbercoulometer abgeschieden wurden, enthielt die mittlere Schicht noch 0,20810% $NaCl$ und die Anodenflüssigkeit 0,13747 g Cl in 100 g; diese wog abzüglich der von der Zinkanode gelösten Metallmenge 718,96 g. Hätte nun der Vorgang bei der Elektrolyse etwa nur darin bestanden, daß $Na^{\cdot}$ von der Anode fort nach der Kathode gewandert und an ihre Stelle durch Lösung der Anode die äquivalente Zinkmenge getreten wäre, so müßte die Anodenlösung nach der Elektrolyse genau so viel Prozent Cl enthalten wie vorher. Es berechnet sich aber die Anfangsmenge von Cl in der ganzen Anodenlösung zu

	0,90 675 g,
während nachher vorhanden sind	0,98 835 g.
also	+ 0,08 160 g,

d. h. es sind 0,0816 g Cl in den Anodenraum eingewandert. Würde nun der ganze Strom von den Cl' transportiert sein, so hätte eine Vermehrung des Cl' an der Anode um die zu 0,4125 g Ag äquivalente Menge, d. h. um 0,1355 g vor sich gehen müssen. Tatsächlich treten aber von diesem Zuwachs nur 60,3% ein, und nur dieser Anteil des Stromes wurde der Anode von den Cl' zugeführt; in die Strommenge 1 teilten sich also in der Chlornatriumlösung $Na^{\cdot}$ und Cl' im Verhältnis 0,397 : 0,603, d. h. die Ueberführungszahl des Anions ist zu 0,603 gefunden.

Neben diesem mittelbaren Verfahren zur Bestimmung von Ueberführungszahlen ist auch ein Weg zur unmittelbaren Auffindung des Verhältnisses der Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen gefunden worden.[1]) Er beruht auf folgendem: Denken wir uns zwei Elektrolyte mit gemeinsamem Anion so untereinander geschichtet, daß die Lösung mit dem schneller wandernden Kation nach der Kathode zu liegt. Seien KCl und $LiCl$ solche Lösungen, so würde, weil $Li^{\cdot}$ langsamer wandert als $K^{\cdot}$, KCl der Kathode näher anzubringen sein. In solchem Falle tritt, wie die Theorie voraussehen ließ, und der Versuch bestätigt hat, bei Stromdurchgang

[1]) F. KOHLRAUSCH, Ann. Phys. [3] **62**, 209 (1897); H. WEBER, Ber. d. Berl. Akad. **1897**, 936; B. D. STEELE, Z. phys. Ch. **40**, 689 (1902); R. ABEGG u. W. GAUSS, Z. phys. Ch. **40**, 737 (1902); R. B. DENISON, Z. phys. Ch. **44**, 575 (1903); R. B. DENISON u. B. D. STEELE, Z. phys. Ch. **57**, 110 (1907); W. LASH MILLER, Z. phys. Ch. **69**, 436 (1910); G. N. LEWIS, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 862 (1910); M. VON LAUE, Z. anorg. Ch. **93**, 329 (1915). Vgl. auch W. NERNST, Z. Elektroch. **3**, 308 (1897)

keine Vermischung der beiden Lösungen ein, ihre Grenzfläche bleibt, da $Li^{\cdot}$ nicht in die Lösung des $K^{\cdot}$ vorzudringen vermag, erhalten und bewegt sich mit einer Geschwindigkeit auf die Kathode zu, welche bei gegebener Stromstärke und Lösungskonzentration nur von der Wanderungsgeschwindigkeit des voraufwandernden Kations abhängt. Befindet sich ferner zwischen der Kathode und der ihr zunächst liegenden der beiden gedachten Lösungen noch eine dritte, welche mit dieser das Kation gemeinsam hat, und deren Anion, z. B. $C_2H_3O_2'$, langsamer wandert als das jener, wird also insgesamt z. B. das System

$$\text{Anode} \mid LiCl \mid KCl \mid KC_2H_3O_2 \mid \text{Kathode}$$

hergestellt, so wandert, da hier die Lösung mit dem schneller wandernden Anion nach der Anode hin liegt, ihre Grenzzone gegen die zweite Lösung auch der Anode zu, und zwar wieder mit einer Geschwindigkeit, welche nur von der Wanderungsgeschwindigkeit des schnelleren Anions, hier also des Cl', abhängt. Durch Messung der Wege, über welche die beiden Grenzflächen in gleichen zylindrischen Rohren in bestimmter Zeit sich bewegen, ergibt sich das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des mittleren Salzes, also die Ueberführungszahl, in unserem Falle des KCl.

Nach diesen, zumeist nach dem ersterwähnten Verfahren sind zahlreiche Bestimmungen von Ueberführungszahlen ausgeführt, deren zuverlässigste Ergebnisse in der folgenden Uebersicht für 18° zusammengestellt sind.[1]) Sämtliche Daten beziehen sich auf Anionen; in der ersten Horizontalspalte bedeutet m die in 1 Liter vorhandene Anzahl Grammäquivalente der betreffenden Salze.

$m =$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5
$K\begin{cases}Cl\\Br\\J\end{cases}$ NH_4Cl	0,506	0,507	0,507	0,508	0,509	0,513	0,514	0,515	0,515	0,516	—
$NaCl$	0,604	0,605	0,608	0,611	0,620	0,623	0,637	0,640	0,642	0,646	—
$NaBr$	0,605	0,605	0,606	—	—	—	—	—	—	—	—
$LiCl$	0,670	0,670	0,684	0,688	0,700	0,73	0,739	0,741	0,745	0,752	0,763
KNO_3	—	—	—	0,497	0,496	0,492	0,487	0,482	0,479	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	0,615	0,614	0,612	0,611	0,610	0,608	0,603	0,585
$AgNO_3$	0,529	0,529	0,528	0,528	0,527	0,519	0,501	0,487	0,476	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,33	0,33	0,33	0,331	—	0,332	—	0,335
$NaC_2H_3O_2$	—	—	—	0,44	0,43	0,43	0,425	0,422	0,421	0,417	—
KOH	—	—	—	0,735	0,736	0,738	0,740	—	—	—	—
$NaOH$	—	—	0,81	0,82	0,82	0,82	0,825	—	—	—	—
HCl	0,170	0,168	0,165	0,162	0,161	0,160	0,156	—	—	—	—
HNO_3	0,165	0,165	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2 BaCl_2$	0,550	0,550	0,560	0,580	0,592	0,611	0,640	0,650	0,657	—	—
$^1/_2 Na_2SO_4$	0,609	—	—	—	0,63	—	0,64	—	—	—	—
$^1/_2 K_2SO_4$	0,506	—	—	—	0,505	—	0,50	—	—	—	—
$^1/_2 MgSO_4$	0,615	0,618	0,628	0,64	0,65	0,69	0,75	0,75	—	0,76	—
$^1/_2 CuSO_4$	—	0,625	0,625	0,626	0,643	0,672	0,696	0,714	0,720	—	—
$^1/_2 H_2SO_4$	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	—	—	0,193	0,203

[1]) Die Uebersicht enthält die 1916 in dem Werk von F. Kohlrausch u. L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 213, als die zuverlässigsten bezeichneten Werte für 18°.

Die Ueberführungszahlen sind, wie HITTORF nachwies, Konstanten der betreffenden Elektrolyte; sie sind nur von deren Natur, Konzentration und Temperatur abhängig und unabhängig von willkürlich zu wählenden elektrischen Größen, z. B. der Stromstärke.

Von der Natur und Zusammensetzung der Ionen werden die Ueberführungszahlen nach ähnlichen Gesetzen wie andere physikalische Eigenschaften chemischer Körper beeinflußt.[1]) Für den Gebrauch genügt es, bezüglich der bei Elektrolysen zumeist in Frage kommenden anorganischen Ionen auf die vorstehende Zusammenstellung hinzuweisen, welche zeigt, daß die gleichen Anionen, soweit die untereinander verhältnismäßig wenig verschiedenen Halogene und Reste anorganischer Sauerstoffsäuren in Frage kommen, in den freien Säuren die geringsten, unter 0,2, in den Kalium- und Ammoniumsalzen um 0,5, sonst um 0,6 bis 0,7 liegenden Werte der Ueberführungszahlen bei gewöhnlicher Temperatur aufweisen, woraus folgt, daß von den Kationen das $H^{\cdot}$ bei weitem am schnellsten, die $K^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ etwa ebenso schnell wie Cl' oder NO_3' die $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ usw. aber langsamer als diese zu wandern vermögen. Von den Anionen zeigt nur das OH' insofern ein besonderes Verhalten, als seine Ueberführungszahl gegenüber den gleichen Kationen erheblich größer ist als die der Cl', NO_3' usw., es also in seiner Wanderungsgeschwindigkeit diesen stark überlegen ist.

Von der Konzentration sind die Ueberführungszahlen nicht unabhängig; bald steigen sie, bald fallen sie mit dieser, doch sieht man, daß mit steigender Konzentration die Ueberführungszahl fast immer steigt, wenn das Anion schneller wandert, also $n > 0{,}5$ ist, während sie gewöhnlich sinkt, wenn das Kation das schneller wandernde, also $n < 0{,}5$ ist. In größerer Verdünnung wird die Ueberführungszahl immer weniger veränderlich und schließlich konstant.[2])

Man kann das so deuten, daß die Beweglichkeit der Ionen nicht allein durch die Molekeln des Lösungsmittels, sondern auch durch die nicht dissoziierten Molekeln des Elektrolyten bestimmt ist[3]); letztere werden je nach der Beziehung ihrer Größe zu der der Ionen in einem von Fall zu Fall welchselnden Maße diesen Einfluß ausüben können. Das ist gleichbedeutend damit, daß die undissoziierten Molekeln die vom Lösungsmittel gegenüber der Ionenbewegung ausgeübten Reibungswiderstände, also dessen Viskosität beeinflussen, wie es tatsächlich (vgl. Kap. 6, 2 b) der Fall ist. Erst wenn durch große Verdünnung die Konzentration der nicht dissoziierten Molekeln stark verändert ist, und ihre Molekeln gegenüber denen des Lösungsmittels ganz zurücktreten, wird der Einfluß des letzteren rein hervortreten, und kann die Ionenbeweglichkeit einen konstanten. nur vom Ion und dem Lösungsmittel bestimmten Wert annehmen.

Hierzu kommt aber noch folgendes: Wir haben uns die Ionen, wie oben ausgeführt, im wesentlichen als Ionenhydrate in wässeriger Lösung zu denken; häufig enthalten die Kationen mehr Wassermolekeln als die Anionen; dazu kommt, daß, wie wir später (Kap. 6, 2 e) noch sehen werden, die Ionen auch durch die Einwirkung des Stromdurchganges auf das Lösungsmittel ein Gefolge von

[1]) Vgl. die umfassenden Studien von G. BREDIG, Z. phys. Ch. **13**, 191, 289 (1894).

[2]) Ueber Messungen von Ueberführungszahlen bei noch weit geringeren Konzentrationen als sie in obiger Tabelle ausgeführt sind, bis herab zu 0,001-*n*-Lösungen s. A. A. NOYES u. Y. KATO, Z. phys. Ch. **62**, 420 (1908); E. H. RIESENFELD u. B. REINHOLD, Z. phys. Ch. **68**, 456 (1909); H. JAHN, Z. phys. Ch. **58**, 651 (1907).

[3]) Vgl. hierzu CH. A. KRAUS, Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 35 (1914); Z. Elektroch. **20**, 524 (1914). Mit steigender Konzentration der Lösung nimmt auch im allgemeinen ihre innere Reibung zu (SPRUNG, Ann. Phys. [2] **159**, 1 [1876]); zwischen der Art, wie die Salzmolekeln einerseits auf diese, andererseits auf die Beweglichkeiten der Ionen einwirken, bestehen aber vermutlich keine sicheren, einfachen Beziehungen, so daß man jenen Einflüssen der Salzkonzentration noch nicht exakt Rechnung tragen kann. Auf ganz neuer Grundlage (vgl. S. 115, Fußnote 4) hat R. LORENZ (Z. anorg. Ch. **111**, 54 [1920]) die Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen mit der Konzentration zu behandeln begonnen.

Wassermolekeln sehr wahrscheinlich mit sich führen. Es wandern also bei Stromdurchgang nicht nur die Ionen allein, sondern mit ihnen auch gewisse Mengen Wasser. Bei der oben beschriebenen Bestimmungsweise der Ueberführungszahl wird aber das Wasser als unbewegt angesehen. Nehmen wir an, daß das Anion ohne Wasser und nur das Kation mit Wasser wandert, und daß auf 1 F dadurch x Mol Wasser nach der Kathode gehen, so kommt hier die analytisch bestimmte Konzentrationsänderung nicht nur dadurch zustande, daß $(1-n)$ Kationen durch ihre Zuwanderung die durch die kathodische Abscheidung von 1 Kation veranlaßte Konzentrationsverminderung teilweise wieder aufheben, sondern außerdem noch dadurch, daß die Kathodenlösung durch x Mol Wasser vermehrt wird. Die so gefundene Ueberführungszahl des Kations ist also in Wirklichkeit etwas zu niedrig, die des Anions entsprechend zu hoch. Wenn ursprünglich in der Lösung das Verhältnis der Salz- zu den Wassermolekeln $= b$ war, so würde der Fehler auszugleichen sein, wenn $x \cdot b$ Mol Salz der Kathodenlösung zugefügt würden. Um so viel muß die aus der für 1 F beobachteten Konzentrationsabnahme gefundene Ueberführungszahl erhöht werden, wenn man die wahre Wanderungsgeschwindigkeit des Kations finden will. Diese ergibt sich hiernach durch die Gleichung:

$$\frac{l_K}{l_K + l_A} = 1 - n + x \cdot b.$$

Wird die Lösung verdünnter, so wird b immer kleiner und schließlich der Summand $x \cdot b$ verschwindend. Wir werden also erst bei hohen Verdünnungen die wahren Ueberführungszahlen erwarten dürfen. Es ist von Bedeutung, zu versuchen, experimentell zu prüfen, ob diese hier angenommene Möglichkeit wirklich besteht, ob sich also wirklich Anhaltspunkte dafür finden lassen, daß, wie angenommen, ein Hydratationsunterschied zwischen Kationen und Anion besteht. Das hat E. W. WASHBURN [1]) dadurch bewiesen, daß er bei Ueberführungsversuchen dem Elektrolyten nicht leitende Stoffe wie Rohrzucker zufügte, deren analytische Bestimmung unschwer möglich ist. Nur, wenn das Wasser bei der Stromleitung völlig ruht, wird — unter der freilich noch nicht ganz streng erwiesenen Voraussetzung, daß diese Zusatzstoffe den Strom gar nicht leiten — deren Konzentration unverändert bleiben. Andernfalls werden sie an der Seite, nach der das wasserreichere Hydrat hinwandert, eine Verdünnung erleiden. Auf solche Weise ergeben sich aus Ueberführungsversuchen an HCl, KCl, $NaCl$, $LiCl$, wenn man das Cl mit O bzw. 1 Mol Wasser verbunden annimmt, folgende Wassergehalte für verschiedene Kationen:

Cl'	$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Li^{\cdot}$
0	0,28	1,3	2,0	4,7
1	0,46	2,3	3,6	7,0

Wenn diese Werte auch nur relative Bedeutung haben, so beweisen sie doch die Richtigkeit der Annahme für die untersuchten metallischen Kationen, für welche durchgehends die Ueberführungszahlen in ihren Chlorverbindungen mit der Verdünnung ansteigend gefunden wurden. Die Bestimmungen zeigen auch, daß $Na^{\cdot}$ und besonders $Li^{\cdot}$ wasserreicher wandern als $K^{\cdot}$, daß jene Ionen dann also größer sind als dieses; man versteht dann, daß sie, zumal das $Li^{\cdot}$, schwerer beweglich sind als $K^{\cdot}$, während man nach ihrem Atomgewicht das entgegengesetzte erwarten sollte.

Endlich sind die Ueberführungszahlen auch von der Temperatur beeinflußt, und zwar bei deren Steigerung in wechselnder Weise.[2]) Bei einatomigen, einwertigen Ionen wirkt sie dahin, daß die Ueberführungszahl sich dem Werte 0,5

[1]) Z. phys. Ch. **66**, 513 (1909). Vgl. auch E. H. RIESENFELD u. B. REINHOLD, ebenda **66**, 672 (1909); W. NERNST, Götting. Nachr. 1900, Heft 1; P. WALDEN, Z. Elektroch. **26**, 65 (1920).
[2]) F. KOHLRAUSCH, Sitzungsber. d. Berl. Ak. **26**, 572 (1902).

nähert, also daß die relative Verschiedenheit in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen immer mehr verschwindet.[1])

Eine hohe Bedeutung hat die Verfolgung der Ueberführungserscheinungen erlangt für die experimentelle Erkennung der Art der Ionen, welche in einem Elektrolyten vorliegen. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Schwefelsäure entsteht, wie wir sahen, an der Anaode Sauerstoff; aus dem Umstand aber, daß in der Anodennähe die Konzentration der Schwefelsäure ansteigt, folgt, daß HSO_4' bzw. SO_4'' hierher vom Strome überführt wird. Auf solcher Grundlage stellte HITTORF durch seine Messungen u. a. fest, daß in der Lösung des Komplexsalzes $KAgCy_2$ das Silber zur Anode wandert, während an der Kathode die Konzentration der Kaliumionen ansteigt. Daraus folgt, daß, wie wir oben für die Lösung von Silbercyanid in Cyankali schon uns vorstellten, das Salz $KAgCy_2$ die Ionen $K^{\cdot}$ und $AgCy_2'$ bildet. Die mit letzterem Anion im Gleichgewicht $AgCy_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2Cy'$ befindlichen und aus ihm fortwährend nachgebildeten kleinen Mengen von $Ag^{\cdot}$ sind ein Teil des Materials, aus welchem die bei der Elektrolyse des gedachten Salzes an der Kathode vor sich gehende Silberabscheidung sich vollzieht.[2])

Haben wir mehrere Salze, also auch mehrere Kationen oder Anionen nebeneinander in einem Elektrolyten, so entsteht die Frage, wie diese alsdann an der Stromleitung teilnehmen werden. Die Antwort darauf kann keine andere sein, als daß alle zum Stromtransport befähigten Ionen sich auch daran beteiligen werden in dem Maße, wie ihre Konzentrationen und ihre relativen Beweglichkeiten die Möglichkeit dazu an die Hand geben. Daß dies tatsächlich der Fall ist, hat HITTORF bei einer Lösung erwiesen, welche gleichzeitig Chlorkalium und Jodkalium enthielt. Da deren Anionen nach obiger Tabelle die gleiche Ueberführungszahl besitzen, ist zu erwarten, daß von beiden Anionen keines vor dem anderen vom Strome bevorzugt, ihre relative Konzentration im ganzen Elektrolyten bei Stromdurchgang unverändert bleiben wird. Dies hat auch der Versuch bestätigt. An der Anode wird in diesem Falle aber nur Jod abgeschieden, obgleich Chlorion ebenso wie Jodion auf sie zuwandert. Dieser Fall zeigt ebenso wie die beiden erwähnten der Schwefelsäure und des Kaliumsilbercyanids, daß die auf eine Elektrode hinwandernden Ionen durchaus nicht auch an ihr abgeschieden zu werden brauchen. Vorher sahen wir, daß die auf eine Elektrode durch einen zu ihr parallelen Querschnitt des Elektrolyten hinwandernde Menge der Ionen nicht identisch ist mit der an dieser Elektrode im gleichen Augenblick entladenen. Daß ähnliches auch bezüglich der Art der Ionen gilt, ist nun auch verständlich. Denn das Hinwandern verschiedener Ionen nach einer Elektrode hängt allein von den ihrer Bewegung im Lösungsmittel entgegenstehenden Widerständen ab, die Abscheidung der Ionen aber, wie wir oben sahen, von dem Energieunterschied zwischen Ion und Atom und der Spannung zwischen Elektrode und Lösung. Das sind aber ganz verschiedene Dinge, welche in keiner unmittelbaren Beziehung zueinander stehen.

3. Praktische Anwendungen.

Die Verteilung des Stromes zwischen zwei in der gleichen Lösung vorhandenen Elektrolyten[3]) ist von hoher technischer Bedeutung, wie wir bei Besprechung der

[1]) Vgl. die Messungen der Ueberführungszahl von KCl bei 25° durch J. A. BEATTIE, Journ. Am. Chem. Soc. **42**, 118 (1920).

[2]) Daneben erfolgt sie wahrscheinlich auch durch unmittelbare Einwirkung des Stromes auf an der Kathode vorhandene $AgCy_2'$ (vgl. unten, Kap. 9, 4).

[3]) Theoretische Untersuchungen hierüber siehe: A. SCHRADER, Z. Elektroch. **3**, 498 (1897); K. HOPFGARTNER, Z. phys. Ch. **25**, 115 (1898); H. HOFFMEISTER, Z. phys. Ch. **27**, 344 (1898); J. G. MAC GREGOR, Z. Elektroch. **6**, 349 (1899); **7**, 26 (1900). Vgl. auch S. A. BRALEY und J. LOVE HALL, Jour. Am. Chem. Soc. **42**, 1770 (1920).

Alkalichloridelektrolyse noch näher sehen werden. Hier seien nur einige andere aus den Ueberführungsverhältnissen sich ergebende praktische Folgerungen erörtert.

Denken wir uns z. B. eine verdünnte Schwefelsäure, welche zwischen Platinelektroden elektrolysiert werde; es seien Anoden- und Kathodenabteil durch ein poröses, unangreifbares Tondiaphragma voneinander getrennt. Da nun die Ueberführungszahl für Schwefelsäure etwa 0,2 ist, so wird an der Kathode auf 1 entweichendes $H^{\cdot}$ nur 0,8 wieder ergänzt, hier verdünnt sich also die Schwefelsäure, indem 0,2 $H^{\cdot}$ aus dem Kathodenraum sich entfernen und zugleich 0,2 Aequivalent SO_4'' auswandern. An der Anode wird auf 1 entladenes Aequivalent 0,2 Aequivalente SO_4'' zugeführt; da aber hier kein SO_4 den Elektrolyten verläßt, sondern das SO_4'' sich hier so verhält, als würde es entladen und zerlegte dann alsbald das Wasser im Sinne der Gleichung: $SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + O$, so haben wir nach Abscheidung von $\frac{1}{2}O$ an der Anode eine Vermehrung um 0,2 Aequivalente Schwefelsäure, und wir können somit die Anodensäure auf Kosten der Kathodensäure konzentrieren.[1] Aehnlich wird sich Kalilauge im Kathodenraum bei der Elektrolyse konzentrieren. Bei einer mit Diaphragma vor sich gehenden elektrolytischen Oxydation oder Reduktion wird man also bei Gegenwart von Sauerstoffsäuren mit deren Konzentrationsvermehrung im Anodenabteil, bei Gegenwart von Alkali mit dessen Anreicherung im Kathodenabteil zu rechnen haben.

Ein Neutralsalz kann man, wenn Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind, in Basis und Säure zerlegen; doch werden alsdann die entstandenen $H^{\cdot}$ und OH' dank ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit sich alsbald überwiegend des Stromtransportes bemächtigen und sich da, wo sie zusammentreffen, zu Wasser vereinigen. Die gedachte Trennung wird daher nur unvollkommen und mit sehr schlechter Stromausbeute erfolgen. Eine Ausnahme bilden solche Fälle, in denen im Anodenraum infolge von Kondensation zwischen Neutralsalz und Säure die letztere immer wieder verschwindet. Dies liegt z. B. beim Kaliumchromat vor. Bringt man eine konzentrierte Lösung dieses Salzes in eine als Anodenraum dienende, mit einer Platinanode versehenen Tonzelle und stellt diese in verdünnte Kalilauge, in welche ein Eisenblech als Kathode taucht, so kristallisiert während des Stromdurchganges in der Anodenzelle Kaliumbichromat aus und vermehrt sich in der Kathodenlösung die Konzentration des freien Alkalis.[2] An der Anode entsteht Sauerstoff und freie Chromsäure, welche hier aber infolge des Vorganges $2\,CrO''_4 + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + Cr_2O''_7$ alsbald wieder verschwindet, so daß als Kationen nur $K^{\cdot}$ nach der Kathode wandern und hier, während Wasserstoff entweicht, die Konzentrationsvermehrung des Kalihydrats bewirken.

Im einzelnen ergibt sich für den Verlauf dieser Vorgänge folgendes:[3] Wir haben es bei ihr streng genommen mit drei Räumen zu tun, nämlich außer dem Anoden- und Kathodenraume auch mit dem Porenvolumen des Diaphragmas, das wir als Diaphragmenraum bezeichnen wollen. Nehmen wir an, er sei zunächst gleich dem Anodenraume nur mit der Kaliumchromatlösung angefüllt, wie es in der Tat eintritt, wenn man eine trockene Tonzelle als Anodenraum mit der Chromatlösung füllt; im Kathodenraum soll sich eine verdünnte Kalilauge befinden. Die Ueberführungszahl für KOH ist 0,74, die für K_2CrO_4 sei, gleich der für K_2SO_4, zu 0,5 angenommen. Geht $1\,F$ durch die Zelle, so wird im Anodenraum $\frac{1}{2}CrO_4''$ entladen: $\frac{1}{2}CrO_4'' + \oplus \rightarrow \frac{1}{2}CrO_3 + \frac{1}{2}O$. Gleichzeitig tritt durch die der Anode zugekehrte Wand des Diaphragmas 0,5 $K^{\cdot}$ in den Diaphragmenraum ein und $0{,}5 \cdot \frac{1}{2}CrO_4''$ aus ihm in den Anodenraum über, also es bewirkt in diesem

[1] Näheres hierüber s. bei A. ALLEMANN, Dissert. Dresden, 1913.
[2] C. HAEUSSERMANN, Z. angew. Ch. 6, 363 (1893).
[3] E. MÜLLER u. E. SAUER, Z. Elektroch. 12, 844 (1912); s. auch E. MÜLLER, Elektrochemisches Praktikum, 2. Aufl., Dresden 1919, bei Th. Steinkopf, S. 179 u. ff.

Entladung:	$-\frac{1}{2}\,CrO_4''$	$\frac{1}{2}\,CrO_4'' + \oplus \rightarrow \frac{1}{2}\,CrO_3 + \frac{1}{2}\,O$
Wanderung:	$+0{,}5 \cdot \frac{1}{2}\,CrO_4'' - 0{,}5\,K^{\cdot}$	
insgesamt	$-0{,}5 \cdot \frac{1}{2}\,K_2CrO_4 + \frac{1}{2}\,CrO_3 + \frac{1}{2}\,O.$	

Das anodisch frei werdende CrO_3 bildet keine freie Chromsäure, also keine Wasserstoffionen aus dem Wasser, sondern vereinigt sich mit CrO_4'' nach $\frac{1}{2}CrO_4'' + \frac{1}{2}CrO_3 \rightarrow \frac{1}{2}Cr_2O_7''$ zum Bichromatanion; dieses bildet sich also anodisch mit einer der Theorie entsprechenden Stromausbeute, soweit die Vorgänge im Anodenraum allein in Betracht gezogen werden.

Im Kathodenraum wird gleichzeitig $1\,K^{\cdot}$ entladen und gibt $1 KOH$ nach $K^{\cdot} + H_2O + \ominus \rightarrow KOH + H$, während durch die der Kathode zugekehrte Diaphragmenwand 0,74 OH' in den Diaphragmenraum und 0,26 $K^{\cdot}$ aus ihm in den Kathodenraum einwandern. Die Gesamtänderung im Kathodenraume ist also folgende:

Entladung:	$-1\,K^{\cdot}$	$1\,K^{\cdot} + H_2O + \ominus \rightarrow KOH + H.$
Wanderung:	$+0{,}26\,K^{\cdot} - 0{,}74\,OH'$	
insgesamt:		$-0{,}74\,KOH + 1\,KOH + 1\,H - 1\,H_2O = +0{,}26\,KOH.$

Die Alkalizunahme im Kathodenraume geschieht also mit einer Gesamtausbeute von nur 26% der Theorie.

Dieser große Unterschied der Stromausbeuten im Anoden- und Kathodenraume ist bedingt durch die Erscheinungen im Diaphragmenraume. Die durch seine beiden Wände ein- und auswandernden Ionen sind nämlich nach dem Gesagten folgende:

Wanderungen an der Grenze des Anodenraumes	$-0{,}5 \cdot \frac{1}{2}CrO_4'' + 0{,}5\;K^{\cdot}$
Wanderungen an der Grenze des Kathodenraumes	$+0{,}74\;OH' \quad -0{,}26\,K^{\cdot}$,

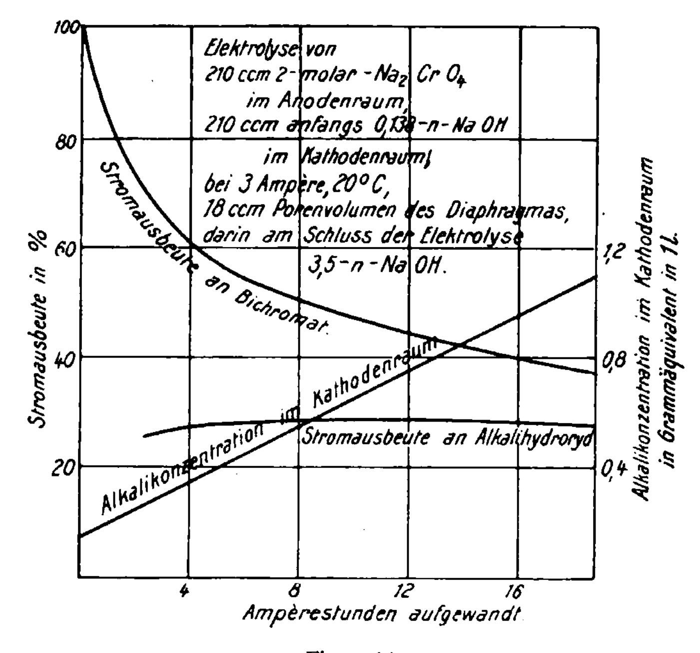
d. h. insgesamt wandern von beiden Seiten 0,24 Aequivalente von Anionen und Kationen mehr ein als aus, so daß im Diaphragma für verschwundene $0{,}5 \cdot \frac{1}{2}K_2CrO_4$ neu auftreten 0,74 KOH, es sammeln sich also 74% der Stromausbeute an Kalihydrat durch die Ionenwanderung im Diaphragma an. Da dessen Volumen verhältnismäßig klein ist, wird in ihm das Alkali eine beträchtliche Konzentration annehmen, die größer sein kann als die im Kathodenraume. Unter diesem Konzentrationsgefälle wird es freilich in diesen zurückzukehren bestrebt sein. Aber nur, wenn es diesen Uebertritt vollständig vollzöge, könnte die Alkaliausbeute im Kathodenraume 100% betragen. In Wirklichkeit tritt dies nicht ein, vielmehr wird durch die Anreicherung des Alkalis im Diaphragmenraume der Stromtransport in diesem, und also auch durch die nach dem Anodenraume führende Diaphragmenfläche hindurch, immer mehr vom Alkali übernommen. Besorgte dieses im Diaphragmenraume allein die Stromleitung, so würden sich dadurch für den Anodenraum die Verhältnisse folgendermaßen gestalten:

Entladung:	$-\frac{1}{2}\,CrO_4''$	$\frac{1}{2}\,CrO_4'' + \oplus \rightarrow \frac{1}{2}\,CrO_3 + \frac{1}{2}\,O$
Wanderung:	$+0{,}74\,OH' - 0{,}26\,K^{\cdot}$	
insgesamt[1]):	$-\frac{1}{2}\,K_2CrO_4 + 0{,}74\,KOH + \frac{1}{2}\,CrO_3 + \frac{1}{2}\,O = -0{,}26 \cdot \frac{1}{2}\,K_2CrO_4$ $+ 0{,}26 \cdot \frac{1}{2}\,CrO_3 + \frac{1}{2}\,O.$	

Jetzt würde also durch die neutralisierende Wirkung der einwandernden OH' auf die an der Anode frei gewordene Chromsäure nur 26% von dieser übrig bleiben, die Stromausbeute für Bichromat also nur noch 26% betragen. In Wirklichkeit wird dieser Grenzfall nicht erreicht, da immer an der den Diaphragmenraum nach dem Anodenraum abschließenden Wand in jenem neben OH' auch

[1]) Die linke Seite der Summe erhält man, wenn man zu der aus Entladung und Wanderung zu bildenden Summe dort $-1\,K$ und hier $+1\,K$ zufügt.

CrO_4'' reichlich vorhanden sein und sich mit ihnen in den Stromtransport teilen müssen. Jedenfalls aber wird in dem Maße, wie im Verlaufe der Elektrolyse die Alkalität im Diaphragma steigt, die Stromausbeute an Bichromat sinken und sich derjenigen an Alkali im Kathodenraume nähern. Stets aber muß ein Teil des im Kathodenraum entstehenden Alkalis sich im Diaphragma ansammeln, und zwar in verhältnismäßig hoher Konzentration. Da diese Erscheinung in der Ueberlegenheit der Wanderungsgeschwindigkeit der OH' gegenüber allen anderen Anionen beruht, wird sie allgemein auftreten, wenn die im obigen Falle bestehenden Voraussetzungen zutreffen, d. h. bei der Elektrolyse von Neutralsalzlösungen im Anodenraume keine irgend größere $H^{\cdot}$-Konzentration auftritt. Da ferner der Konzentrationsunterschied des Alkalis zwischen Diaphragma und Kathodenraum durch den langsam verlaufenden Vorgang der Diffusion sich ausgleicht, wird er um so größer werden, je rascher er sich ausbildet, je größer die auf ein gegebenes Diaphragma einwirkende Stromstärke ist. Den zeitlichen Gang der beiderseitigen



Figur 44.

Stromausbeuten in seiner Beziehung zur Alkalität des Kathodenraumes, mit der auch diejenige im Diaphragma wächst, zeigt für die Elektrolyse einer Natriumchromatlösung die Kurvenzeichnung Figur 44. Die mittlere Stromausbeute, mit der das Natriumbichromat hierbei zu gewinnen ist, liegt nahe an 50%. Mit ähnlicher Stromausbeute ist auch Kaliumbichromat zu gewinnen.

Der Tatsache, daß die im Kathodenraum erscheinende Alkalimenge nicht vollauf der Zunahme des Bichromats entspricht, muß man Rechnung tragen, wenn man das Ende des Prozesses durch die Verfolgung der Alkalität der Kathodenlösung ermitteln will. Man muß dann die Elektrolyse unterbrechen, wenn höchstens 90% der nach $2K_2CrO_4 - K_2O \rightarrow K_2Cr_2O_7$ berechneten Alkalimenge im Kathodenraum aufgetreten sind, da sonst aus der Anodenlösung neben Bichromat auch Polychromate sich abscheiden, die weit löslicher sind und schlechter kristallisieren als jenes.

Angesichts der geringen Stromausnutzung und der Notwendigkeit von Platinanoden kann das elektrolytische Verfahren mit der rein chemischen Gewinnungsweise von Bichromat nicht erfolgreich in Wettbewerb treten, obgleich diese unter Verbrauch von Schwefelsäure als Rohprodukt nur ein mit Kaliumsulfat gemischtes

Bichromat liefert, während bei der Elektrolyse reines Bichromat und dazu, von ihm räumlich getrennt, das wertvolle Kalihydrat entsteht.

4. Theorie der physiologischen Wirkungen des Stromes.

Eine weitere wichtige Anwendung hat die Lehre von der Ionenwanderung in der Theorie gefunden, durch welche W. NERNST[1]) die vom Strome auf organisierte Gewebe ausgeübten Reizwirkungen zu deuten gewußt hat. Diese kommen hiernach dadurch zustande, daß der Strom in den durch ihren Salzgehalt die elektrische Leitfähigkeit bedingenden, die Gewebe erfüllenden Flüssigkeiten Konzentrationsverschiebungen hervorruft. Die Möglichkeit solcher ist dadurch gegeben, daß der Organismus von zahllosen Membranen durchsetzt ist, welche, wie aus den Erscheinungen der Osmose hervorgeht für viele Salze und ihre Ionen nicht durchlässig sind; wären sie undurchlässig für alle Salze bzw. ihre Ionen, so könnte der Organismus nicht stromleitend sein. Gelangen nun unter der Wirkung einer äußeren Spannung z. B. Kationen an eine Membran, durch welche sie nicht hindurchdringen können, so müssen sie sich an ihr anreichern, während in der Membran die Kationen der von ihr aufgenommenen Salze den weiteren Transport des positiven Stromes übernehmen. Die den letzteren zugehörigen Anionen treten dabei mit dem negativen Strome aus der Membran in die Lösung und finden hier jene zum Eintritt in die Membran nicht befähigten Kationen vor: so schafft der Strom an der Membran eine konzentriertere Salzlösung. Deren Konzentration erfährt durch Diffusion nach den der Membran ferner liegenden Lösungsteilen eine Abschwächung; ganz ähnlich, wie wir es im letzten Abschnitt für den Konzentrationsunterschied des Alkalis in einem Diaphragma gegen das Alkali im Kathodenraume kennen lernten, wird auch hier das Gegenspiel der Wirkungen von Ionenwanderung und Diffusion für eine gegebene Strommenge eine um so größere Konzentrationsänderung hervorrufen, je kürzere Zeit dem Diffusionsausgleich bleibt, je größer also die Stromstärke ist. In lebenden Geweben auftretende Konzentrationsänderungen üben einen Reiz aus,[2]) sobald ihr Betrag einen gewissen unteren Grenzwert, die Reizschwelle, überschreitet. Dieser Reiz äußert sich in Zuckungen, Schmerzempfindungen in den getroffenen Geweben, zumal in Zellen eintretende Konzentrationsänderungen an Salzen auch die Oberflächenspannung von Membranen verändern.[3])

Für die experimentelle Prüfung am einfachsten liegen die Wirkungen sehr kurzdauernder Stromwirkungen. Für sehr kurz bemessene Stromstöße konnte NERNST das Gesetz ableiten und experimentell bestätigt finden, daß die eben einen Reiz hervorrufende Stromstärke der Quadratwurzel aus der Zeitdauer des Stromstoßes umgekehrt proportional ist. Einer kurz dauernden Entladung ähnlich wirkt Wechselstrom; er erzeugt Konzentrationsänderungen in mit der Stromrichtung wechselndem Sinne; erreicht eine von der einen Stromrichtung hervorgerufene Konzentrationsänderung den Betrag der Reizschwelle, ehe sie von der entgegengesetzten Stromrichtung wieder beseitigt wird, so wird die physiologische Wirkung des Wechselstromes für das getroffene Gewebe bemerkbar. Hier entspricht es nach NERNST dem obigen Gesetze, daß die zum Hervorbringen des Reizes erforderliche Stärke des Wechselstromes direkt proportional ist der Quadratwurzel der Wechselzahl des Stromes. Auch dieses Gesetz trifft sehr genau in weiten Grenzen der Polwechselzahl zu. Aus ihm folgt, daß bei sehr hoher Frequenz,

[1]) Götting. Nachr. 1899, 104; Z. Elektroch. **10**, 664 (1904) u. **14**, 545 (1908); Arch. f. d. ges. Physiologie **122**, **275** (1908); BORUTTAU-MANN, Handbuch der ges. Anwend. d. Elektric. i. d. Medicin. Leipzig (1909), Bd. I, S. 225; vgl. auch R. HÖBER, Z. Elektroch. **15**, **514** (1909).

[2]) J. LOEB, Pflügers Arch. **116**, 193 (1907).

[3]) Vgl. G. BREDIG, Biochem. Z. **6**, 324 (1907); G. BREDIG u. E. WILKE, Biochem. Z. **11**, 67 (1908); G. BREDIG u. J. W. KERB, Verh. d. naturhist. med. Ver. Heidelberg N. F. **10**, 23 (1909).

wie sie z. B. den Teslaströmen eigen ist, auch größere Stromstärken ohne schädigende Wirkungen den Organismus durchfließen können.

Weniger einfach liegt es bei der Gleichstromwirkung, da hier einerseits allmählich kleine Wirkungen sich addieren müssen, andererseits die Organe mit der Zeit sich an Konzentrationsänderungen in den ihre Membran bespülenden Lösungen gewöhnen, d. h. mit der Zeit auch ihre Reizschwellen vergrößern. Immerhin steht auch hier die Erfahrung mit den dargelegten Grundanschauungen im Einklange.

Da ein Organismus unter gegebenen Umständen einen bestimmten Widerstand bietet, so wird, wenn er zwischen die Pole einer Stromquelle geschaltet ist, die ihn durchfließende Stromstärke von deren Spannung abhängen. Man weiß nun, daß Gleichstrom von wenigen Volt gewöhnlich ohne merkliche Wirkung auf den menschlichen Organismus ist, daß aber bei 70 bis 100 Volt die Wirkung bereits sehr deutlich ist und bei mehreren 100 Volt bereits tödlich sein kann. Auch die schon von E. du Bois-Reymond gemachte Beobachtung, daß der Oeffnungsstrom eines Induktoriums physiologisch viel wirksamer ist als der Schließungsstrom, gehört hierher; für jenen ist die Spannung und damit die Stromstärke weit größer als für diesen.

Eine vielleicht beachtenswerte Nutzanwendung der physiologischen Wirkung des Stromes besteht nach Guarini und Samartani[1]) darin, daß durch Wechselstrom z. B. von 110 Volt bei genügender Stromstärke in Flüssigkeiten, wie Milch, vorhandene Keime völlig abgetötet, die Flüssigkeiten sterilisiert werden können; die Benutzung des Wechselstromes schließt dabei dauernde, erheblich schädigende, chemische Veränderungen der Flüssigkeiten durch die Vorgänge an den Elektroden aus. Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes wäre von Interesse.

[1]) Z. Elektroch. **10**, 693 (1904).

Kapitel 5.

Die Badspannung und die Energieausbeute.

Aus den beiden vorangehenden Kapiteln ergibt sich, daß die Aufgabe des elektrischen Stromes beim Durchtritt durch einen Elektrolyten eine zweifache ist: Er hat einerseits an den Elektroden Ionen zu entladen, und er hat andererseits Ionen, welche im Elektrolyten vorhanden sind, nach den betreffenden Elektroden hin zu bewegen. Daß beide Vorgänge ihrem Wesen nach in keinem unmittelbaren Zusammenhange miteinander stehen, wurde schon betont.

Sie werden aber miteinander in quantitativem Zusammenhange gehalten durch das FARADAYsche Gesetz. Dieses lehrte uns die Beziehungen kennen, welche zwischen der Strommenge und der an den Elektroden abgeschiedenen und nach ihnen übergeführten Substanzmenge bestanden, wenn ein Strom durch den Elektrolyten ging. Damit nun aber die Vorgänge der Abscheidung und der Ueberführung überhaupt eintreten und sich abspielen, müssen bestimmte Beträge von elektrischer Arbeit aufgewendet werden. Die Summe jener Vorgänge bezeichnet man als eine Elektrolyse. Man versteht also darunter chemische Aenderungen, die sich im Sinne des FARADAYschen Gesetzes von Ionen zu Atomen oder Atomgruppen oder umgekehrt vollziehen, und die unter äußerer Zufuhr von elektrischer Energie zustande kommen. Insofern man deren Faktoren, Spannnung und Strommenge, durch geeignete Maßnahmen in der äußeren Strombahn willkürlich zu ändern vermag, kann man auch die Elektrolyse innerhalb der möglichen Grenzen nach Art und Umfang ihres Verlaufes willkürlich beeinflussen.

Betrachten wir die Verhältnisse etwas näher am Beispiel der Elektrolyse der Salzsäure. Sollen die Bestandteile von 1 Mol derselben abgeschieden werden, so genügt es nicht nur, 96 500 Coulombs zuzuführen, sondern diese müssen auch, wie wir sahen, an der Anode unter einer Spannung stehen, welche dem Energieunterschiede zwischen Chlorionen und Chlormolekel entspricht, und an der Kathode unter einer solchen, welche den Energieunterschied zwischen Wasserstoffion und Wasserstoffmolekel zu überbrücken vermag. Nennen wir die erstere Spannungsdifferenz ε_A Volt und die zweite ε_K Volt, so ist für die gedachte chemische Arbeit mindestens die elektrische Arbeit von $(\varepsilon_K + \varepsilon_A)$ 96 500 Volt $\times$Coulomb erforderlich. Von diesen beiden Faktoren ist allein der der Spannung entsprechende von der chemischen Natur der Salzsäure abhängig, während die Strommenge nur den Umfang der Zersetzung bestimmt. Man pflegt daher die zur Vollbringung einer bestimmten chemischen Arbeit notwendige elektrische Arbeit durch die ihr proportionale Spannung zu messen, welche kennzeichnend ist für die Natur des zu vollziehenden chemischen Umsatzes. Ist diese Spannung in einem gegebenen Falle nicht verfügbar, so kann der ihr entsprechende chemische Umsatz nicht zustande kommen, wohl aber ein solcher, der, wenn er nach den vorhandenen Ionenarten möglich wäre, eine kleinere als die gerade verfügbare Spannung benötigt.

Damit nun der Strom in dem gedachten Falle der Elektrolyse der Salzsäure auch zwischen den Elektroden fließen kann, muß er auch so viel Ionen zwischen ihnen bewegen, daß sie 96 500 Coulomb nach den Elektroden transportieren. Es

ist also ein weiterer Arbeitsbetrag erforderlich, um die der Ionenbewegung entgegenstehenden Widerstände zu überwinden; diese seien mit W bezeichnet. Sie widersetzen sich dem Streben des Stromes, den Ionen eine gewisse Geschwindigkeit in der Stromrichtung zu erteilen. Je größer diese sein muß, um die für die Elektrolyse erforderliche Strommenge in der zur Verfügung stehenden Zeit durch den Elektrolyten hindurchzubringen, je höher also die Stromstärke J ist, um so mehr Arbeit erfordert die Ueberwindung des Widerstandes. Die hierzu nötige Spannung ist also proportional dem Produkte $J \cdot W$. Dieses mißt hier, wie nach dem Ohmschen Gesetz auch für Leiter erster Klasse, die Spannung, welche erforderlich ist, um die gewünschte Strommenge in der gegebenen Zeit durch den Leiter zu treiben.

Die auf die Ueberwindung des Widerstandes in unserem Falle zu verwendende elektrische Arbeit ist also $= J \cdot W \cdot 96\,500$ Volt $\times$ Coulomb. Im ganzen ist dann für die Zerlegung von 1 Mol HCl mit der Stromstärke J die elektrische Arbeit $A = (\varepsilon_K + \varepsilon_A + JW)\ 96\,500$ Volt $\times$ Coulomb aufzuwenden, und an den Klemmen des Bades hat die Klemmenspannung oder Badspannung

$$Bd = (\varepsilon_K + \varepsilon_A + J \cdot W) \text{ Volt}$$

zu herrschen. In dieser Summe kommen zwei sehr verschiedene Arten von Summanden vor: $\varepsilon_K + \varepsilon_A$ ist von der Stromstärke (bis auf kleine erst später zu erörternde Beeinflussungen) unabhängig, $J \cdot W$ ihr aber proportional. Der erstere Spannungsbetrag leistet chemische Arbeit, erscheint wieder in der freien chemischen Energie der Produkte der Elektrolyse, die bei der Spannung $J \cdot W$ aufgewandte Arbeit aber verschwindet unter Erzeugung von Wärme nach dem Jouleschen Gesetz. Setzen wir die gleichartigen Summanden $\varepsilon_K + \varepsilon_A = E$, so erscheint die Formel

$$Bd = E + J \cdot W$$

analog der oben für die Klemmenspannung stromabgebender galvanischer Elemente entwickelten Formel

$$Kl = \text{EMK} - J \cdot W.$$

Wie hier die EMK einer Stromquelle das nur bei der Stromstärke Null zu erreichende Maximum der von jener zu liefernden Spannung bezeichnet, so bedeutet dort E die zur Erreichung einer gewissen elektrolytischen Zersetzung erforderliche Mindestspannung, welcher wiederum die Badspannung um so näher kommt, je mehr die Stromstärke, mit welcher die Zersetzung betrieben wird, sich dem Betrage Null nähert.

Zur elektrolytischen Erzeugung von 1 Grammäquivalent irgendwelcher kathodischen und anodischen Produkte wäre also bei verschwindend kleiner Stromstärke nur die Arbeit $E \times 96\,500$ Volt $\times$ Coulomb erforderlich. Hinter dieser theoretischen Energieausbeute wird aber die praktisch zu erreichende Energieausbeute stets mehr oder weniger weit zurückbleiben, da bei einer endlichen Stromstärke dieselbe chemische Zersetzung mehr Arbeit, und zwar im Verhältnis $(E + JW) : E$ verbraucht; ziehen wir auch die oben erwähnten Aenderungen, welche ε_K und ε_A bei Stromdurchgang erfahren, in Betracht und bezeichnen sie zusammen mit e, so ergibt sich die Energieausbeute zu $\frac{100 \cdot E}{E + e + J \cdot W}\,\%$.

Für die Oekonomie eines elektrolytischen Prozesses ist die Arbeitsmenge, welche dabei zur Erzeugung einer bestimmten Menge des gewünschten Stoffes erforderlich ist, also die Energieausbeute, von großer Bedeutung. Dabei ist aber folgendes nicht außer acht zu lassen. Es kann der Fall eintreten und tritt auch tatsächlich öfters ein, daß die den Badwiderstand vermindernden Umstände auch die Stromausbeute verkleinern. Wäre es z. B. möglich, einen Prozeß, der bei 5 Volt Badspannung 95% Stromausbeute gibt, bei veränderter

Anordnung bei 3,2 Volt mit 70% Stromausbeute zu betreiben, so verdiente im Hinblick auf den Energieverbrauch das letztere Verfahren den Vorzug, welches zur Erzielung einer bestimmten Menge des elektrolytischen Produkts nur 87% der bei dem ersteren Verfahren erforderlichen elektrischen Energie bedarf. Vom technischen Standpunkte kommt aber in Betracht, daß der für die nutzbringende Leistung verlorengehende Stromanteil, dort 5, hier 30%, zu irgendwelchen chemischen Umsetzungen an den Elektroden verbraucht werden muß und dabei verunreinigende Nebenprodukte liefern, Elektrodenmaterial angreifen kann usw. und so leicht kostspielige Betriebsverwicklungen oder -störungen hervorruft, während ein Zuviel an Widerstand ja immer nur unter Wärmeerzeugung Spannung verbraucht, welche zumeist kaum störend und im Bedarfsfalle oft leichter und billiger unschädlich zu machen ist als jene Störungen. Es ist daher zur Beurteilung des ökonomischen Wertes eines elektrolytischen Verfahrens weder eine einseitige Berücksichtigung der Energieausbeute noch eine solche der Stromausbeute am Platze, sondern es sind stets beide Größen ihrer jeweiligen Bedeutung nach in Rechnung zu ziehen.

Daß die Energieausbeute für elektrochemische Betriebe nicht das allein Ausschlaggebende sein darf, lehrt auch die folgende Ueberlegung. Aus dem oben für diese Größe gegebenen Ausdruck ergibt sich, daß eine Verminderung des Badwiderstandes die Energieausbeute erhöhen muß. Wenngleich jede tunliche Verminderung dieses Widerstandes von der Technik anzustreben ist, so wäre doch eine allzu einseitige Verfolgung dieses Gesichtspunktes ein Fehler. Der Badwiderstand läßt sich nämlich, wie wir eingangs des nächsten Kapitels sehen werden, u. a. auch dadurch vermindern, daß man den vom Strome durchflossenen Elektrolytquerschnitt erhöht, das Bad also mit tunlichst kleiner Stromdichte betreibt. Nach den früher gegebenen Darlegungen ist im allgemeinen eine gewisse größere Zahl hintereinander geschalteter Bäder für elektrochemische Betriebe erforderlich. Die hiernach zur Erzielung einer gewünschten Tagesproduktion erforderliche Stromstärke wäre daher, der Energieausbeute zuliebe, entweder in Bäder zu leiten, welche quer zur Stromrichtung möglichst groß sind, oder auf eine recht große Zahl unter sich parallel geschalteter Reihen kleiner Bäder zu verteilen. Das erstere ist schwer ausführbar, weil das Material, aus dem die Bäder hergestellt werden, oft nicht beliebig große Querschnitte zuläßt; auf dem zweiten Wege würde sich die Zahl der blank zu haltenden Kontakte oder der etwa für die Bäder erforderlichen Zu- und Ableitungen von Lösungen oder Gasen sehr beträchtlich vermehren, die Betriebsorganisation sich also verwickelter gestalten, die Gefahr von Betriebsstörungen häufiger werden; in jedem Falle wäre das Verhältnis der Anlagekosten zur Produktion ein ungünstiges. Anders wäre es, wenn man dahin strebte, für eine gegebene Stromstärke mit e i n e r Reihe nicht zu großer Bäder auszukommen. Dann wird freilich die Stromdichte verhältnismäßig hoch werden und die Energieausbeute herabgehen, letzteres um so mehr, als erfahrungsgemäß mit steigender Stromdichte auch e wächst. Aber man erkauft damit den Vorteil besserer Ausnützung der Anlagekosten und vor allem den einer vereinfachten Organisation und Ueberwachung des Betriebes. Die Technik strebt daher nach möglichster Verminderung der Zahl der Bäder, bzw. nach solcher Einrichtung derselben, daß sie möglichst große Stromstärken aufnehmen können, nach sogenannten g r o ß e n E i n h e i t e n. Sie kann diesem Streben um so eher folgen, je billiger ihr die elektrische Energie und je teurer Bäder und Arbeitskräfte zu stehen kommen.

Kapitel 6.

Der Widerstand von Elektrolyten.

Ein Teil des für Elektrolysen erforderlichen Spannungsaufwandes wird, wie wir sahen, zur Ueberwindung des Elektrolytwiderstandes verwendet, und dieser Widerstand besteht, wie aus den Betrachtungen über die Ueberführungsverhältnisse hervorgeht, in den Hindernissen, welche sich der Wanderung der Ionen des Elektrolyten von einer Elektrode zur anderen entgegenstellen.

1. Der Einfluß der Dimensionen des Leiters auf den Widerstand.

Es liegt auf der Hand, daß der Widerstand eines und desselben Elektrolyten auf dem zwischen den Elektroden liegenden Wege für jede Längeneinheit der gleiche sein wird, daß er also mit der Zahl solcher Längeneinheiten, also mit der Länge des Weges wachsen wird, und daß er um so kleiner sein wird, je größer der für den Stromdurchtritt sich bietende Querschnitt ist, je mehr der wanderungsfähigen Ionen der Strom im Querschnitt seiner Bahn zur Verfügung findet. Sei die Länge der Strombahn im Elektrolyten l, der stromdurchflossene Querschnitt f, so gilt also für den Elektrolytwiderstand wie für den eines metallischen Leiters

$$W = r\frac{l}{f},$$

wo r eine von der Natur des Elektrolyten abhängende Konstante ist.

Bei einem metallischen Leiter ist es im allgemeinen leicht, Länge und Querschnitt der Strombahn anzugeben, da das ganze leitende Metallstück als gleichmäßig vom Strome durchflossen gelten kann. Ganz anders liegt es bei einem Elektrolyten, wenn ihm durch zwei beliebig in ihn eintauchende Elektroden Strom zugeführt wird.

Denken wir uns z. B. zwei etwa rechteckige Elektroden senkrecht und einander parallel in einen Elektrolyten eingehängt, so kommt nicht etwa nur das von diesen Elektroden begrenzte Flüssigkeitsprisma für die Stromleitung in Betracht. Man überzeugt sich vielmehr leicht z. B. durch Niederschlagen von Kupfer auf einer Platinkathode, daß auch an den voneinander abgewandten Seiten der Elektroden Strom anlangt, daß also die Stromlinien keineswegs auf dem für sie kürzesten Wege zusammengehalten werden, sondern daß sie auch große Umwege machen, jedenfalls den ganzen vom Elektrolyten erfüllten Raum durchsetzen. Durch diese S t r e u u n g d e r S t r o m l i n i e n wird einerseits der Weg von einer Elektrode zur anderen verlängert, andererseits der Querschnitt, also die Ionenzahl, welche für den Stromdurchgang in Frage kommen, vergrößert; der letztere Einfluß überwiegt, es wird also der Widerstand vermindert. Stellt man z. B. zwei je 50 qcm große Eisenplatten in einen rechteckigen Glastrog so ein, daß sie dicht an dessen Schmalseiten sich anschließen und sie gerade bedecken, und elektrolysiert zwischen ihnen etwa 10 prozentige Natronlauge mit 1 Ampere und stellt dann dieselben Elektroden in derselben Entfernung voneinander in die gleiche Natronlauge, aber jetzt in ein weites zylindrisches Becherglas, und elektrolysiert

wieder mit 1 Ampere, so braucht man jetzt eine um 0,1 bis 0,2 Volt kleinere Klemmenspannung als vorher, da für die Streuung der Stromlinien jetzt viel, vorher fast gar kein Raum geboten ist. Will man aus der Größe von *r* für einen Elektrolyten den Widerstand genau bestimmen, so muß man die Anordnung so treffen, daß der Strom den ganzen Elektrolyten gleichmäßig durchfließt, d. h. man schließt den Elektrolyten in ein zylindrisches oder prismatisches Glasrohr ein, dessen Endflächen ganz von den Elektroden gebildet werden.

Eine weitere wichtige Frage richtet sich darauf, ob eine Elektrode über ihre ganze Fläche hin gleichmäßig vom Strome getroffen wird oder nicht, also ob die Stromdichte über die ganze Elektrode dieselbe ist. Die Erfahrung lehrt, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist, daß vielmehr auch von Elektroden in einen Elektrolyten hinein der Strom ähnlich wie sonst für seinen Austritt Spitzen und Kanten bevorzugt, also vor allem am Rande von Elektroden höhere Stromdichte herrscht als in der Mitte; ganz besonders klein ist natürlich die Stromdichte stets in der Mitte der von der Gegenelektrode abgewandten Seite einer Elektrode, da dorthin die Stromlinien den weitesten Weg haben.

Will man auf einer Elektrode möglichst gleichmäßige Stromdichte haben, so hängt man diese zweckmäßig symmetrisch zwischen zwei einander parallel angeordnete und geschaltete Gegenelektroden, oder man umgibt sie symmetrisch mit der Gegenelektrode, etwa so, daß man die Elektroden als zwei konzentrische Zylinder anordnet. Im ersteren Falle erreicht man eine weitere Steigerung der Gleichmäßigkeit der Stromdichte, wenn man den Rand möglichst klein zur Elektrodenfläche macht, diese also kreisförmig, oder wenn rechteckig, möglichst groß gestaltet. Bei elektrolytischen Vorgängen, welche sehr empfindlich von der Stromdichte abhängen, sind gelegentlich mit allzu kleinen rechteckigen Elektroden gewonnene Versuchsergebnisse aus diesen Gründen nicht ohne weiteres auf größere Verhältnisse übertragbar gefunden worden.

Der Leitungswiderstand einer Strombahn wird stets erheblich gesteigert, wenn in diese zur Verhinderung der Vermischung der an der Kathode und an der Anode entstehenden Produkte ein poröses Diaphragma eingeschaltet wird. Der Widerstand, welchen dieses dem Stromdurchtritt bietet, wird unter sonst gleichen Bedingungen von der durchschnittlichen Länge der Porenkanäle und ihrem mittleren Gesamtquerschnitt abhängen. Den letzteren kann man oft, wenigstens vergleichsweise, aus dem durch die Aufnahmefähigkeit des Diaphragmas für Wasser zu ermittelnden Porenvolumen bestimmen. Doch ist stets zu bedenken, daß kurze und weite Poren ein gleiches Volumen wie lange und enge Poren haben können. Je mehr die letztere Form überwiegt, um so besser kann ein Diaphragma seine Aufgabe erfüllen, das freiwillige Ineinanderdiffundieren der auf seinen beiden Seiten vorhandenen Flüssigkeiten zu verhindern, um so größer ist aber auch sein Widerstand. Die hierauf beruhenden Eigenschaften von Diaphragmen kann man vergleichsweise messen dadurch, daß man eine Scheibe von gegebener Größe aus einem Diaphragma herstellt, sie mit einer Wassersäule von bestimmter Höhe überschichtet, und die durch die Flächeneinheit des Diaphragmas in der Zeiteinheit bei bestimmter Temperatur hindurchtretende Wassermenge ermittelt. Diese auf 1 cm Druckhöhe umgerechneten Werte geben die Durchlässigkeit des Diaphragmas; sie gestattet, zusammen mit dem Porenvolumen eine Diaphragmenart gegenüber einer anderen gut zu kennzeichnen. [1])

Die Kenntnis des Porenvolumens genügt, um, wenigstens annähernd, den Widerstand eines Diaphragmas, bzw. den bei gegebener Strombelastung von ihm bedingten Spannungsaufwand zu finden. Beträgt der von 1 ccm-Würfel geleistete Widerstand der im Diaphragma vorhandenen Lösung *r* Ohm, und sei *e* die

[1]) M. Le Blanc, Z. Elektroch. 7, 653 (1901). A. Tardy u. P. A. Guye, Journ. de Chim. phys. 2, 79 (1904).

mittlere Länge der Poren des Diaphragmas in cm, und v der von den Poren erfüllte Anteil von 1 ccm des Diaphragmas, so wird von 1 qcm auch nur der Anteil v für die Stromleitung in Betracht kommen, d. h. der Widerstand w für 1 qcm des Diaphragmas beträgt:

$$w = r \cdot \frac{e}{v}.$$

Dann ist die Spannung ε für 1 qcm Diaphragma, wenn diese Fläche von i Ampere getroffen wird,

$$\varepsilon = i \cdot r \cdot \frac{e}{v} \text{ Volt.}$$

Hierin ist nur e noch unsicher; es gleich der Dicke des Diaphragmas zu setzen, geht nicht an, da damit angenommen wäre, daß alle Poren senkrecht zur Diaphragmenfläche verliefen. Erfahrungsgemäß kommt man annähernd an die Wirklichkeit heran, wenn man e gleich der doppelten, in cm gemessenen Dicke d des Diaphragmas setzt. Dann erhält man

$$\varepsilon = i \cdot r \cdot \frac{2d}{v} \text{ Volt.}$$

Außer zweckmäßigen mechanischen Eigenschaften müssen die Diaphragmen auch günstige chemische Eigenschaften besitzen, gegen die chemischen Einflüsse saurer oder alkalischer Elektrolyte widerstandsfähig sein. In dieser Hinsicht lassen die gewöhnlich im Laboratorium benutzten Diaphragmen aus gebranntem Ton zu wünschen übrig. Unter ihnen sind als verhältnismäßig widerstandsfähig sowie durch hohe Feinheit und Gleichmäßigkeit ihrer Poren ausgezeichnet die in der Berliner Porzellanmanufaktur zuerst von W. Pukall hergestellten, sehr hart gebrannten Tondiaphragmen; doch sind auch sie oberhalb 50° durch Salzsäure wie durch Alkalien erheblich angreifbar. Diaphragmen, welche gegen heiße Alkalien sehr beständig sind, stellt die Technik aus Portlandzement her, wie wir später sehen werden. Erhebliche Alkalibeständigkeit besitzen auch Diaphragmen, welche aus Asbest und Kaolin gebrannt sind.[1] Die Herstellung säurebeständiger Tondiaphragmen führte Le Blanc[2] durch, zusammen mit Villeroy & Boch in Mettlach, mittels einer stark sauren Tonmasse. M. Buchner[3] ist es gelungen, aus Kaolin und dem bei der Reduktion von Chromoxyd durch Aluminium nach H. Goldschmidts Verfahren abfallenden künstlichen Korund eine Diaphragmamasse zu bereiten, welche von Säuren überhaupt nicht angegriffen wird.

Welche großen Unterschiede im Porenvolumen wie in der Durchlässigkeit bei Diaphragmen vorkommen, zeigen folgende Bestimmungen:[4])

Art des Diaphragmas		Porenvolumen in % des scheinbaren Volumens des Diaphragmas	Durchlässigkeit in ccm in der Stunde auf 1 qdm Diaphragmenfläche unter 1 cm Wasserdruck
Asbest und Kaolin		53,4	1,41 (bei 13—16°)
Villeroy & Boch	1	32,2	
	2	69,3	0,038 (bei 13—15°)
Pukall	1	31,4	
	2	28,3	0,243 (bei 19—22°)
	3	22,9	

[1]) Bernfeld in Leipzig-Plagwitz; vgl. Jahrb. Elektroch. **10**, 829 (1905).
[2]) Z. Elektroch. 7, 290 (1900).
[3]) Z. angew. Ch. 1904, 985.
[4]) A. Tardy u. Ph. Guye, a. a. O.

Nimmt man für nicht zu durchlässige Diaphragmen als mittleres Porenvolumen in 1 ccm 0,3 ccm an, so ergibt sich bei einer Dicke von 5 mm bei einer Belastung von 0,01 Amp./qcm ein Spannungsverbrauch von 0,05 Volt, wenn der Elektrolyt 5-n.-H_2SO_4 ($r = 1{,}47$ Ohm) ist. Beobachtungen an säurefesten Diaphragmen von sehr geringer Durchlässigkeit, also wohl besonderer Porenlänge, ergaben um etwa 50% höhere Werte.

2. Einfluß der Natur und Beschaffenheit des Elektrolyten auf den Widerstand.

a) Das spezifische Leitvermögen und seine Bestimmung.

Nach der für den Leitungswiderstand S. 97 gegebenen Formel $W = r\,\frac{l}{f}$ ist er vor allem abhängig von der Größe r, welche durch die Natur der Elektrolyten gegeben ist, und deren Erforschung für die Erkenntnis der letzteren von großer Bedeutung gewesen ist. Man nennt die Größe r, wie S. 3 erwähnt, den relativen oder spezifischen Widerstand. Die wichtigsten für ihn maßgebenden Größen sind die Konzentration des Elektrolyten und die Beweglichkeit von dessen Ionen. Man pflegt der rechnerischen Bequemlichkeit wegen seine Reziproke $\frac{1}{r}$ zu gebrauchen, und nennt diese das *spezifische Leitvermögen* $\varkappa$.

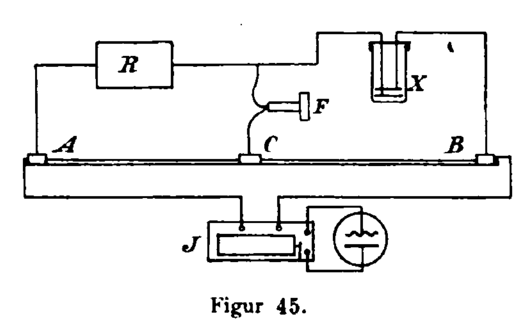
$$\varkappa = \frac{1}{r} = \frac{l}{Wf}.$$

Ist W hierin in Ohm gemessen, so ist $\varkappa$ in reziproken Ohm gegeben. Der Wert von $\varkappa$ ist aus einer Messung von W bestimmt, wenn l und f in festgesetzten Einheiten gemessen werden. Nach F. Kohlrauschs Vorgange mißt man l in cm, f in qcm; dann ist also das spezifische Leitvermögen dasjenige Leitvermögen, welches ein Elektrolyt gibt, wenn er als Würfel von 1 cm Kantenlänge vorliegt, und zwei Gegenseiten des Würfels von je 1 qcm Fläche von den Elektroden gebildet werden. Die Einheit des Leitvermögens ist dann gegeben durch das Leitvermögen eines Elektrolyten, welcher in einem Würfel von 1 cm Kante und 1 qcm Grundfläche 1 Ohm Widerstand gibt; die bestleitenden wässerigen Säurelösungen haben bei 40° solches Leitvermögen.

Früher hat man das Leitvermögen der Elektrolyte ähnlich dem der metallischen Leiter stets verglichen mit dem des Quecksilbers in einer Schicht von 106,3 cm Länge und 1 qmm Querschnitt; die auf diese Dimensionen bezogene Einheit ist offenbar $\frac{1}{10\,630}$ der auf den Zentimeterwürfel bezogenen. Da das Leitvermögen der Elektrolyte bezogen auf Quecksilber aber stets sehr kleine Bruchteile der Einheit geben würde, ist es zweckmäßig, die größere Einheit, bezogen auf den Zentimeterwürfel, zu benutzen.

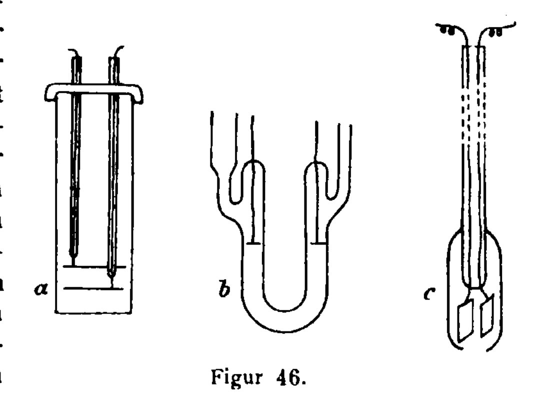
Die zur Ermittelung des Leitvermögens erforderliche Messung von Elektrolytwiderständen führt man nach dem oben (S. 23) beschriebenen Verfahren mit der Wheatstoneschen Brücke aus. Da aber hierbei, wenn, wie gewöhnlich bei der Messung von Metallwiderständen, Gleichstrom benutzt würde, die gesamte in einem Elektrolyten vom Strome zu leistende Arbeit mit derjenigen, welche er bei Ueberwindung irgendeines Metallwiderstandes leistet, verglichen würde, so muß die Anordnung so geändert werden, daß die auf chemische Arbeit in der Zelle kommenden Arbeitsbeträge ausgeschaltet werden. Dies gelingt, wenn man Wechselstrom anwendet, durch welchen an den Elektroden in jedem Augenblick die im vorangehenden hervorgerufenen chemischen Veränderungen wieder aufgehoben werden, so daß in der Zelle tatsächlich die chemische Arbeit des Stromes gleich Null ist, und seine gesamte Arbeit nur in Widerstandsüberwin-

dung besteht. Man benutzt daher zur Messung von Elektrolytwiderständen ein kleines Induktorium *J* (Figur 45) und sendet dessen Sekundärstrom in die Wheatstonesche Brücke. Zur Erkennung der Stromlosigkeit dient das Telephon *F*, welches schweigt, sobald auf dem Meßdraht *AB* durch den Gleitkontakt *C* der Punkt erreicht ist, an dem zwischen dem bekannten Widerstand *R* und dem zu messenden *X* das Verhältnis $R : X = AC : CB$ herrscht. Dieses Verfahren ist 1879 von F. KOHLRAUSCH[1]) ausgearbeitet worden und hat hohe wissenschaftliche Bedeutung und große Tragweite erlangt.



Figur 45.

Die Gefäße, in welchen Elektrolytwiderstände gemessen werden, sind Glasgefäße mit zwei einander gegenüberstehenden Platinelektroden. Ihre Form ist je nach dem verfolgten Zweck eine wechselnde. So dient Form a (Figur 46) für relativ schlecht leitende, Form b für gut leitende Lösungen, Form c stellt eine „Tauchelektrode“ vor zur Widerstandsuntersuchung stromdurchflossener Lösungen. Um möglichst vollkommen die chemische Arbeit an den Elektroden auszuschließen, überzieht man sie elektrolytisch mit Platinschwarz, indem man sie einige Minuten in einer 3 prozentigen Lösung von kristallisierter Platinchlorwasserstoffsäure (etwa 1 g Platin in 100 ccm), der $^1/_{10}$% Bleiacetat zugefügt ist, zur Kathode macht und den Strom auf schwache Gasentwicklung an der Kathode einstellt.



Figur 46.

Zur Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit müßte man nun die Länge und den Querschnitt der Strombahn in dem benutzten Widerstandsgefäße kennen. Diese oft kaum zu lösende Aufgabe umgeht man aber dadurch, daß man das spezifische Leitvermögen einer immer wieder leicht genau herstellbaren Lösung mißt, nachdem man ihren Widerstand in einem Gefäß von genau zu ermittelnden Abmessungen der Strombahn, etwa in einem zylindrischen Rohr bestimmt hat, dessen Querschnitt die Elektroden ausfüllen. Bringt man nun die gleiche Lösung in irgendein Widerstandsgefäß und ermittelt ihre Leitfähigkeit in diesem, so ergibt die Division dieses Wertes in den der vorher festgestellten spezifischen Leitfähigkeit einen Faktor, mit welchem multipliziert jede im gleichen Gefäß gemessene Leitfähigkeit einer anderen Lösung gleich deren spezifischer Leitfähigkeit wird. Diesen Faktor nennt man die Widerstandskapazität des Widerstandsgefäßes; sei er $= C$, und sei in diesem Widerstandsgefäß für eine Lösung vom spezifischen Leitvermögen $\varkappa$ der Widerstand *W* Ohm ermittelt, so ergibt sich:

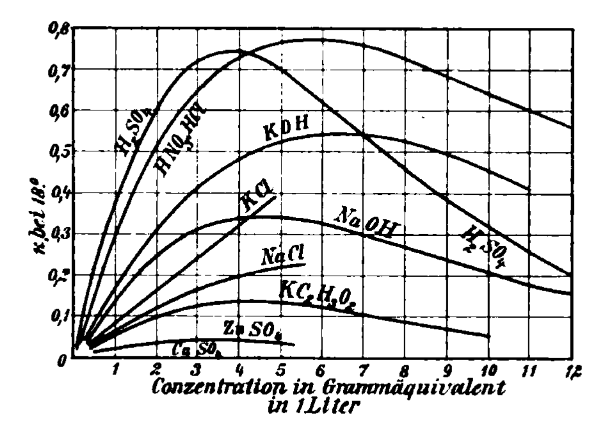
$$\varkappa = C \cdot \frac{1}{W} \text{ reziproke Ohm.}$$

[1]) Ann. Phys. [3] **11**, 653 (1880); s. a. F. KOHLRAUSCH u. L. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig u. Berlin bei B. G. Teubner, 2. Aufl. 1916, S. 1—80. Ausführungsweise s. a. bei E. MÜLLER, Elektrochemisches Praktikum, Dresden u. Leipzig bei Th. Steinkopf, 2. Aufl. 1919, S. 31—35 u. 51 u. ff.

Für die Ermittlung der Widerstandskapazität werden gewöhnlich Chlorkaliumlösungen benutzt; ihr spezifisches Leitvermögen ist wie das von anderen geeigneten Lösungen von KOHLRAUSCH, HOLBORN und DIESSELHORST[1]) festgestellt:

	$\varkappa$ bei 0°	$\varkappa$ bei 18°	$\varkappa$ bei 25°
$^1/_1$-*n*-*KCl*	0,06541	0,09822	0,11180
$^1/_{10}$-*n*-*KCl*	0,00715	0,01119	0,01288
$^1/_{50}$-*n*-*KCl*	0,001521	0,002397	0,002765
$^1/_{100}$-*n*-*KCl*	0,000776	0,001225	0,001413.

Zahlreiche Messungen an den verschiedensten Elektrolyten haben ergeben, daß die Leitfähigkeit einer wässerigen Lösung abhängt von der Natur des gelösten Stoffes, von seiner Konzentration und der Temperatur. Gegen Aenderungen der letzteren ist das Leitvermögen der Elektrolyte sehr empfindlich; seine Messung muß daher bei sorgfältig konstant gehaltener Temperatur durch Einstellen des Widerstandsgefäßes in einen Thermostaten erfolgen. Bei konstanter Temperatur besteht der Einfluß der Konzentration der Lösung auf das Leitvermögen darin, daß es mit steigender Konzentration ansteigt, aber, wie schon die vorstehenden



Figur 47.

Werte für Chlorkalium zeigen, langsamer als diese. Bezeichnen wir mit L eine Konstante, welche nur von der Natur des gelösten Stoffes abhängt, mit c dessen Konzentration, so gilt $\varkappa = c\alpha L$, wo α ein Faktor < 1 ist. Dieser erweist sich als selbst mit der Konzentration veränderlich, und zwar mit ihrem Wachsen abnehmend. Für Elektrolyte, welche in sehr hoher Konzentration herzustellen sind, geht $c\,\alpha$, also auch $\varkappa$ durch ein Maximum. Die Aenderungen des Leitvermögens und seine Beträge für einige häufig gebrauchten Elektrolyte bei zunehmender Konzentration zeigen die Kurven in Figur 47. Man sieht hier z. B. wie die Kurve für Schwefelsäure von der nahezu auf Null liegenden Leitfähigkeit des Wassers zu der ebenfalls sehr tief liegenden Leitfähigkeit reiner Schwefelsäure zurückstrebt, nachdem sie einen Höchstwert durchlaufen hat. Bei Chlorkalium ist die Lösung gesättigt, ehe das Maximum der Leitfähigkeit erreicht ist.

Die Widerstände in Ohm, welche 1 ccm-Würfel einiger oft gebrauchten Elektrolyte bei 18° bietet, sind in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:

---

[1]) Ann. Phys. [3] **64**, 417 (1898).

Lösung	100 ccm der Lösung enthalten	$\varkappa$	r in Ohm
1-n-H_2SO_4	4,9 g H_2SO_4	0,20	5,0
2-n-H_2SO_4	9,8 g „	0,36	2,78
5-n-H_2SO_4	24,5 g „	0,68	1,47
1-n-KOH	5,61 g KOH	0,185	5,41
2-n-KOH	11,2 g „	0,32	3,12
1-n-$NaOH$	4,0 g $NaOH$	0,15	6,67
2-n-$NaOH$	8,0 g „	0,25	4,0
1-n-KCl	7,45 g KCl	0,098	10,2
2-n-KCl	14,9 g „	0,185	5,41
3-n-KCl	22,35 g „	0,265	3,77
1-n-$NaCl$	5,85 g $NaCl$	0,074	13,5
2-n-$NaCl$	11,7 g „	0,129	7,75
4-n-$NaCl$	23,4 g „	0,197	5,08
1-n-$AgNO_3$	16,997 g $AgNO_3$	0,0678	14,73
1-n- $CuSO_4$	12,48 g $CuSO_4$, $5H_2O$	0,025	40,0
1-n- $ZnSO_4$	14,37 g $ZnSO_4$, $7H_2O$	0,025	40,0
1-n- $NiSO_4$	14,04 g $NiSO_4$, $7H_2O$	0,025	40,0
2-n-K_2CO_3	13,83 g K_2CO_3	0,125	8,02
2-n-Na_2CO_3	10,61 g Na_2CO_3	0,079	12,66

b) Das Aequivalent-Leitvermögen und die Kohlrauschschen Gesetze.

In bestvergleichbarer Form treten die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen hervor und lassen am klarsten die das elektrische Leitvermögen der Lösungen beherrschenden Gesetze erkennen, wenn man das Leitvermögen auf ein Grammäquivalent bezieht. Bezeichnet man mit η die in 1 ccm einer Lösung vorhandene Zahl von Grammäquivalenten (in einer Normallösung ist also $\eta = 0{,}001$) und dividiert damit in $\varkappa$, so erhält man das A e q u i v a l e n t - L e i t v e r m ö g e n $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$. Ist φ die Anzahl ccm, in der ein Grammäquivalent gelöst ist, so ist $\eta = \frac{1}{\varphi}$, d. h. $\Lambda = \varkappa \cdot \varphi$. Man gelangt also zum Aequivalent-Leitvermögen, wenn man das spezifische Leitvermögen mit der Anzahl ccm multipliziert, in welcher in der betreffenden Lösung ein Grammäquivalent vorhanden ist. Man würde einen solchen Wert für das Leitvermögen beobachten, wenn man dieses für die vorliegende Lösung zwischen zwei in 1 cm Entfernung voneinander stehenden Elektroden untersuchte, wobei jede von ihnen φ qcm groß wäre. Dann befindet sich zwischen diesen Elektroden stets ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes, und das so gefundene Leitvermögen ist dasjenige, welches ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes der Lösung erteilt. Oben ergab sich als Beobachtungsergebnis $\varkappa = c\,\alpha\,L$; setzt man hier $c = \eta$, so ergibt sich:

$$\Lambda = \alpha L.$$

Da hierin, wie wir sahen, α ein Faktor ist, welcher mit der Verdünnung der Lösung wächst, so folgt als Beobachtungsergebnis für die hier in Rede stehenden wässerigen Lösungen,[1]) daß die A e q u i v a l e n t - L e i t f ä h i g k e i t eines Stoffes

[1]) Für eine Anzahl nichtwässeriger Lösungen gilt gleiches, doch ist dieses Verhalten keineswegs ein ganz allgemeines. Es sind Lösungsmittel bekannt, z. B. Anilin oder Essigsäure, in denen Elektrolyte ein mit der Verdünnung, und zwar anfangs schneller, später langsamer s i n k e n d e s Aequivalentleitvermögen besitzen, ja es kommen Fälle vor, in denen bei fortgesetzter Verdünnung das Aequivalentleitvermögen durch Höchst- oder durch Mindestwerte geht, bei denen also bald ein Ansteigen, bald ein Abnehmen von ihm bei steigender Verdünnung festgestellt ist. Vgl. hierzu z. B. A. SACHANOV, Z. Elektroch. **20**, 529 (1920).

mit zunehmender Verdünnung der Lösung ansteigt, während das spezifische Leitvermögen (abgesehen von sehr konzentrierten Lösungen) mit wachsender Konzentration größer wird.

Ueber den Betrag und die Aenderungen des Aequivalent-Leitvermögens einer Anzahl von Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen gibt die folgende auf 18° bezügliche Uebersicht Auskunft.[1])

Normalität der Lösung = 1000 η	KCl	$AgNO_3$	$^1/_2 CuSO_4$[2])	KOH	NH_3	HCl	$C_2H_4O_2$
0,0001	129,1	115,0	110,0	—	66	—	107
0,0002	128,8	114,6	107,9	—	53	—	80
0,0005	128,1	113,9	103,5	—	38,0	—	57
0,001	127,3	113,2	98,5	234	28,0	377	41
0,002	126,3	112,1	91,9	233	20,6	376	30,2
0,005	124,4	110,0	81,0	230	13,2	373	20,0
0,01	122,4	107,8	71,7	228	9,6	370	14,3
0,02	120,0	—	62,4	225	7,1	367	10,4
0,03	—	—	—	222	5,8	364	8,35
0,05	115,8	99,5	51,2	219	4,6	360	6,48
0,1	112,0	94,3	43,9	213	3,3	351	4,60
0,2	108,0	88,1	37,7	206	2,30	342	3,24
0,3	—	—	—	203	1,83	336	2,65
0,5	102,4	77,8	—	197	1,35	327	2,01
1,0	98,3	67,8	25,8	184	0,89	301	1,32
2,0	92,6	55,8	20,1	160,8	0,532	254	0,80

Diese Beobachtungsergebnisse lassen die Gesetzmäßigkeit erkennen, daß das Aequivalent-Leitvermögen von Salzen, Basen oder Säuren mit zunehmender Verdünnung ansteigt, und zwar anfangs verhältnismäßig schneller, später immer langsamer.

Bei manchen Stoffen, wie bei KCl, $AgNO_3$, KOH, HCl sind in den höchsten, in der Uebersicht angeführten Verdünnungen die Aenderungen des Leitvermögens so gering, daß es in diesen Verdünnungen als nahezu konstant und unabhängig vom Verdünnungsgrade erscheint. Bezeichnen wir mit der Konstanten L den in höchster Verdünnung erreichten Grenzwert, so wird in solchem Falle in der aus den Beobachtungen abgeleiteten Formel $\Lambda = \alpha L$ sehr angenähert $\Lambda = L$, also $\alpha = 1$ d. h. die der subjektiven Eigentümlichkeit der verschiedenen Elektrolyte in bezug auf ihr Leitvermögen Rechnung tragende Konstante ist gleich dem Aequivalent-Leitvermögen in solchen Verdünnungen, in denen dieses sich nicht mehr ändert. Streng genommen wird dies erst in unendlicher Verdünnung ganz erreicht sein; man bezeichnet daher diesen Wert von Λ als Λ_∞. Bei solchen Elektrolyten, bei denen Λ in sehr hoher Verdünnung sich nur noch sehr wenig ändert, kann Λ_∞ durch graphische oder rechnerische Extrapolation[3]) gefunden werden. Diese Λ_∞.

[1]) Die Werte sind aus F. KOHLRAUSCH u. L. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. 1916, S. 166 u. 167, entnommen.

[2]) Des Vergleichs wegen ist auch hier das Aequivalentleitvermögen angeführt; diese Werte aber sind eigentlich für chemische u. physikalische Betrachtungen nicht zweckmäßig, da diese sich stets auf molekulare Größen zu beziehen haben. Man sollte richtiger das dem Formelgewicht entsprechende molekulare Leitvermögen in Betracht ziehen, also im obigen Falle das Doppelte des Aequivalentleitvermögens.

[3]) F. KOHLRAUSCH, Ber. d. Berl. Ak. 1900, S. 1002; Z. Elektroch. **13**, 333 (1907). Vgl. hierzu A. A. NOYES u. K. G. FALK, Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 454 (1912) u. ST. J. BATES, ebenda **35**, 519 (1913), vor Allem R. LORENZ, Z. anorg. Ch. **108**, 81 u. 191 (1919).

Werte zeigen nun eine zweite wichtige, ebenfalls von KOHLRAUSCH zuerst erkannte Gesetzmäßigkeit, welche in der folgenden Uebersicht hervortritt.[1])

Λ_∞ bei 18°.

	K	*Na*	*Li*	*Tl*
Cl	130,1	109,0	98,9	131,5
NO_3	126,5	105,3	95,2	127,8
JO_3	98,5	77,4	67,4	—
F	111,4	90,2	—	112,5

Vergleicht man die Λ_∞-Werte für zwei Salze, welche verschiedene Kationen aber das gleiche Anion enthalten, miteinander, so sieht man, daß stets nahezu die gleiche Differenz zwischen ihnen besteht, gleichgültig, welches das Anion ist. Das nämliche ist der Fall, wenn man zwei Salze mit verschiedenen Anionen aber von gleichem Kation miteinander vergleicht. Ein solches Verhalten ist nur dann möglich, wenn ein Kation oder Anion stets denselben Anteil am Werte von Λ_∞ besitzt, gleichgültig, welches sein Partner ist, daß also Λ_∞ sich additiv aus zwei Summanden zusammensetzt, von denen der eine nur vom Kation, der andere nur vom Anion bestimmt ist. Die Anteile, welche Kation und Anion am Leitvermögen eines Elektrolyten, an dem von ihm bewirkten Stromtransport, nehmen, sind nun ihre Beweglichkeit, ihre Wanderungsgeschwindigkeit. Diese Größen bezeichneten wir oben mit l_A *und* l_K. Wir folgern also aus den vorliegenden Messungen an wässerigen Lösungen:

$$\Lambda_\infty = l_A + l_K,$$

d. h. das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung ist gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation. Andererseits besagt dieses Gesetz auch, daß in unendlicher Verdünnung Anion und Kation ganz unbeeinflußt voneinander den Stromtransport besorgen; man nennt es daher auch das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen.[2])

Wenn wir die Anteile der Ionen am Leitvermögen eines Elektrolyten für nichts anderes als ihre Wanderungsgeschwindigkeiten ansehen, so ist das gleichbedeutend mit der Vorstellung, von der wir ausgingen, daß nämlich der Elektrolytwiderstand nur durch den Reibungswiderstand hervorgerufen wird, welchen die Fortbewegung der Ionen an den Molekeln des Lösungsmittels findet, also von dessen innerer Reibung veranlaßt wird. Eine wichtige Bestätigung dieser Vorstellung hat P. WALDEN[3]) erbracht durch die Feststellung, daß für das gleiche gelöste Salz, Tetraäthylammoniumjodid, in 30 verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen stets der Betrag von Λ_∞ dem der inneren Reibung des Lösungsmittels umgekehrt proportional ist.

Die aus KOHLRAUSCHS Messungen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten ergeben sich nun auch ohne weiteres als Folgerungen aus der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Nach dieser ist ja von einem in Wasser gelösten Elektrolyten nur ein gewisser Bruchteil in seine Ionen gespalten, welcher mit steigender Verdünnung wächst und sich immer langsamer mit dieser dem Wert 1 nähert; dieser Bruchteil wurde als der Dissoziationsgrad γ bezeichnet. Für den Stromtransport kommen

[1]) F. KOHLRAUSCH u. M. E. MALTBY, Abhdlg. d. Phys.-techn. Reichsanstalt 3, 157, und Ber. d. Berl. Ak. 1899, 665; F. KOHLRAUSCH, ebenda 1900, 1002; F. KOHLRAUSCH u. H. VON STEINWEHR, ebenda 1902, 581.

[2]) Auch dieses Gesetz trifft zwar für viele, aber nicht für alle Lösungsmittel zu.

[3]) Z. phys. Ch. 55, 207 (1906).

nun allein die Ionen in Betracht; nur der in diese zerfallene Bruchteil einer Salzmolekel vermag zu leiten. Erst wenn eine solche vollständig in ihre Ionen gespalten ist, also bei sehr hoher Verdünnung, kann sie ihr Leitvermögen vollkommen, mit dessen höchstem Betrage, vorher nur zu einem Bruchteil dieses Höchstwertes, betätigen, und dieser Bruchteil ist durch den Dissoziationsgrad gegeben. Wenn oben $\Lambda = \alpha \Lambda_\infty$ abgeleitet wurde, so ergibt sich also, daß der mit der Verdünnung wachsende Faktor α nichts anderes als der Dissoziationsgrad γ (vgl. S. 73) ist. Damit sind die für das elektrische Leitvermögen geltenden Gesetze folgendermaßen zu formulieren:

(1) $$\Lambda_\infty = l_A + l_K$$

(2) $$\Lambda = \gamma(l_A + l_K)$$

(3) $$\varkappa = \eta\gamma(l_A + l_K).$$

Dieser Formulierung des Tatsachenmaterials liegt, wie man erkennt, die Voraussetzung zugrunde, daß die in den stärkst verdünnten Lösungen herrschenden Beweglichkeiten der Ionen auch in höherer Konzentration ihren Betrag unverändert beibehalten. Da die Ionenbeweglichkeiten durch den Reibungswiderstand bedingt sind, den die Ionen in der Lösung finden, und dieser bei stärkster Verdünnung lediglich auf der inneren Reibung, der Viskosität, des Lösungsmittels beruht, so kommt die erwähnte Voraussetzung darauf hinaus, daß auch in stärkeren Lösungen der Ionenbewegung keine anderen Widerstände als die auf der inneren Reibung des Lösungsmittels beruhenden entgegenstehen. Das kann aber nicht genau zutreffen und trifft in der Tat auch nicht ganz streng zu; denn die Viskosität der Lösungen ist nicht genau die des reinen Lösungsmittels, sondern davon um so mehr verschieden, je höher ihre Konzentration ist; manchmal nimmt sie ab, meist aber zu. Die rechnerische Berücksichtigung dieser Einflüsse ist schwierig, da eine gegebene Zahl fremder Molekeln, also hier der nicht dissoziierten Salze, die Viskosität um so stärker ändert, je größer diese Molekeln sind, und da es andererseits wieder auf die Größe der Ionen ankommt, wie weit ihre Beweglichkeit durch solche Aenderungen der inneren Reibung in Mitleidenschaft gezogen wird. Immerhin sind die Aenderungen der Viskosität in Elektrolytlösungen bis etwa zur Konzentration 0,1-normal noch so gering, daß man sie vernachlässigen darf; darüber hinaus aber darf die Viskosität nicht unberücksichtigt bleiben. Sei diese für das reine Lösungsmittel $=\psi$, für die Lösung ψ', so kann man in erster Annäherung, aber nach dem Gesagten nicht ganz streng, setzen: $(l_A + l_K) : (l'_A + l'_K) = \psi' : \psi$; man würde also der Wirklichkeit näher kommen, wenn man für $(l_A + l_K)$ den Wert $(l'_A + l'_K) = (l_A + l_K)\,\frac{\psi}{\psi'}$ in das zweite Gesetz einführte[1]:

$$\text{2a)}\quad \Lambda = \gamma(l_A + l_K)\,\frac{\psi}{\psi'}$$

Da die innere Reibung des Wassers auch vom äußeren Drucke abhängt, ist gleiches auch für die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen zu erwarten und auch tatsächlich mehrfach gefunden worden, wenngleich die zu erwartende Parallelität oft durch andere noch nicht geklärte Ursachen überlagert wird.[2]

Läßt man das Gesetz (2) in seiner einfachsten Gestalt gelten, so ergibt sich durch Division von (2) und (1):

(4) $$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty};$$

---

[1]) Vgl. W. H. Green, Journ. Chem. Soc. **93**, 2049 (1908); Ch. A. Kraus, ebenda **36**, 35 (1914). Ueber die Wege zur Bestimmung der Viskosität vgl. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl., S. 259.

[2]) G. Tammann, Z. Elektroch. **16**, 594 (1910); vgl. auch Ch. A. Kraus a. a. O. **47**.

man kann also γ, dessen Bestimmung z. B. aus der Gefrierpunktserniedrigung oben (S. 73) erörtert wurde, auch aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung finden, falls Λ_∞ bekannt ist. Auf diesen voneinander ganz unabhängigen Wegen sind für γ in zahlreichen Fällen annähernd übereinstimmende Werte gefunden worden.

Der Umstand, daß man auf zwei voneinander ganz unabhängigen Gebieten zu einem immerhin hohen Grade zahlenmäßiger Uebereinstimmung gelangte, bildete eine besonders wichtige Stütze der Theorie von der elektrolytischen Dissoziation; die von KOHLRAUSCH für die Leitfähigkeit der Elektrolyte gefundenen Gesetzmäßigkeiten bildeten, wie oben (S. 65) schon erwähnt, eine der Grundlagen, auf denen ARRENIUS seine Theorie aufbaute. Aber man darf nicht übersehen, daß diese Uebereinstimmung der aus der Leitfähigkeit und der aus dem osmotischen Drucke abgeleiteten Werte des Dissoziationsgrades keine ganz strenge ist. In konzentrierteren Lösungen ist diese schon theoretisch nicht zu erwarten, da dort die veränderte Viskosität, wie die Aenderung des Verhältnisses der Zahl der gelösten Molekeln zu der des Lösungsmittels infolge der Hydratation und Komplexbildung, beträchtliche Abweichungen von den einfachen, lediglich die Zahl der gelösten Molekeln berücksichtigenden, Aenderungen im Lösungsmittel aber außer Betracht lassenden Gesetzen erwarten lassen.[1] Aber auch in sehr verdünnten Lösungen hat die genaue Verfolgung der Beziehung der Gefrierpunktserniedrigung zur Lösungskonzentration Anhalte dafür gegeben, daß einerseits die Alkalisalze, welche besonders zur Hydratation neigen wie die Nitrate, andererseits solche, welche wie die Jodate nach ihrem chemischen Verhalten am ehesten Komplexsalzbildung erwarten lassen, sich etwas anders verhalten als solche Salze, welche, wie die Chloride oder Bromide, diese Besonderheiten nicht oder sehr vermindert zeigen.[2] Es kann daher nicht wundernehmen, daß die Alkalisalze von Sauerstoffsäuren auch noch in 0,05—0,25 normaler Lösung nach der Gefrierpunktserniedrigung einen um 2—3% geringeren Dissoziationsgrad als nach der Leitfähigkeit geben,[3] und daß diese Abweichungen bei den in ganz besonders starkem Maße zur Komplexbildung veranlagten Sulfaten der Schwermetalle so groß werden, daß z. B. $CuSO_4$ in 0,01-normaler Lösung aus der Gefrierpunktserniedrigung den Dissoziationsgrad 0,29 ergibt, während $\Lambda/\Lambda_\infty = 0{,}63$ ist.[4] Wo es bisher möglich war, auch noch auf andere Weise (durch Messung der EMK von Konzentrationsketten, Kap. 8, 3, c) über die in Lösungen vorhandenen Ionenkonzentrationen Aufschluß zu gewinnen, hat sich bisher stets ergeben, daß in der Tat die beobachteten Abweichungen darin ihren Grund haben, daß der wirkliche Dissoziationszustand der Lösungen auch in recht verdünnten Lösungen vielfach verwickelter ist, als man nach dem einfachen, bei der Verwertung der Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen benutzten Schema annimmt.[5] Enthält z. B. eine Tl_2SO_4-Lösung neben $Tl^{\cdot}$ auch $Tl^{\cdot\cdot}_2$, so hat das für die Leitfähigkeit einen kaum merklichen, für die Gefrierpunktserniedrigung aber einen sehr beträchtlichen Einfluß.

c) Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen.

α) Die Bestimmung der Werte von l_A und l_K.

Bei solchen Elektrolyten, deren Aequivalent-Leitvermögen, wie es oben für $CuSO_4$, $C_2H_4O_2$, NH_3 in der Tabelle angeführt wurde, auch in hochverdünnten

[1]) H. C. JONES u. F. A. GETMAN, Z. phys. Ch. **49**, 385 (1904); Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 1511 (1904).
[2]) W. A. ROTH, Z. phys. Ch. **79**, 599 (1912); H. JAHN, Z. phys. Ch. **50**, 129 (1905); **59**, 31 (1907); F. FLÜGEL, ebenda **79**, 577 (1912).
[3]) A. A. NOYES, Z. phys. Ch. **52**, 634 (1905); A. A. NOYES u. K. G. FALK, Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 485 (1912).
[4]) G. N. LEWIS u. G. A. LINHART, Journ. Am. Chem. Soc. **41**, 1951 (1919).
[5]) C. DRUCKER, Z. Elektroch. **17**, 398 (1911); **26**, 364 (1920).

Lösungen noch stark mit der Verdünnung sich ändert, ist auch in diesen Konzentrationen die Dissoziation noch eine unvollkommene, in höheren Konzentrationen also eine nur geringfügige. Daher leiten diese Körper selbst in größerer Konzentration nur wenig. Für solche Elektrolyte aber, bei denen Λ in den der Messung noch zugänglichen Verdünnungen kaum mehr ansteigt, man also Λ_∞ aus diesen Untersuchungen ermitteln kann, gewinnt man für die Größen l_A und l_K, deren Verhältnis ja schon durch die Ueberführungszahl gegeben ist:

$$\frac{1-n}{n} = \frac{l_K}{l_A}$$

eine zweite Gleichung mit der experimentell bestimmbaren Größe Λ_∞, nämlich

$$\Lambda_\infty = l_A + l_K,$$

und kann somit die Wanderungsgeschwindigkeiten selbst finden, und zwar im gleichen Maß, in welchem Λ_∞ gemessen ist, d. h. in reziproken Ohm. Hierbei kann nur mit den wahren Ueberführungszahlen, also den für verdünntere Lösungen etwa konstanten Werten von n gerechnet werden (s. S. 86); nur in solchen dürfen ja auch l_A und l_K als nur von der Natur der Ionen selbst bestimmte Größen in Wasser von gegebener Temperatur angesehen werden.

Von KOHLRAUSCH sind auf diese Weise für eine Anzahl Kationen und Anionen die Wanderungsgeschwindigkeiten ermittelt.[1]) Bei 18° wurde gefunden:

Kationen: l_K bis 18° in reziproken Ohm		Anionen: l_A bei 18° in reziproken Ohm			
$Li^{\cdot}$	33,4	F'	46,6	BrO_3'	46
$Na^{\cdot}$	43,5	Cl'	65,5	ClO_4'	64
$K^{\cdot}$	64,6	Br'	67,0	JO_4'	48
$Rb^{\cdot}$	67,5	J'	66,5	MnO_4'	53,4
$Cs^{\cdot}$	68	SCN'	56,6	CHO_2'	47
$NH_4^{\cdot}$	64	NO_3'	61.7	$C_2H_3O_2'$	35
$Tl^{\cdot}$	66,0	ClO_3'	55,0	$C_3H_5O_2'$	31
$Ag^{\cdot}$	54,3	JO_3'	33,9	$C_4H_7O_2'$	28
$H^{\cdot}$	314,5[2])	OH'	174	$C_5H_9O_2'$	26
$^1/_2\,Zn^{\cdot\cdot}$	46	$^1/_2\,SO_4''$	68	$C_6H_{11}O_2'$	24

Für 25° seien folgende Werte angegeben:

$Na^{\cdot}$	50,9	Cl'	75,9
$K^{\cdot}$	74,4	OH'	219
$H^{\cdot}$	350.[3])		

Man sieht, daß bei 18° bzw. 25° im Wasser unter allen Ionen diejenigen des Wassers am schnellsten wandern.[4]) Im Vergleich damit zeigen andere Kationen

[1]) F. KOHLRAUSCH u. H. VON STEINWEHR, Ber. d. Berl. Akad. **26**, 581 (1902) u. F. KOHLRAUSCH, Z. Elektroch. **13**, 333 (1907).

[2]) Nach A. A. NOYES u. K. G. FALK a. a. O.; vgl. auch A. A. NOYES u. G. V. SAMMET, Z. phys. Ch. **43**, 72 (1903) u. A. A. NOYES u. Y. KATO, ebenda **62**, 437 (1908).

[3]) Nach NOYES u. FALK a. a. O.

[4]) In Lösungsmitteln, deren Ionen sie nicht sind, zeigen $H^{\cdot}$ u. OH' dieses Verhalten nicht, dafür zeigen hier wieder solche gelösten Stoffe, welche ein Ion mit dem Lösungsmittel gemeinsam haben, besonders hohes Leitvermögen: Natriummethylat in Methylalkohol, Natriumacetat in Eisessig usf.; jedoch hat sich dieses Verhalten als kein allgemeines erwiesen (P. WALDEN, Z. Elektroch. **26**, 72 [1920]), es kann also die hohe Wanderungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$ u. OH' im Wasser nicht begründen. — Vgl. für die Frage nach der Ursache der großen Beweglichkeit der Ionen des Wassers im Wasser: R. LORENZ, Nernst-Festschrift 1912, S. 276; Z. phys. Ch. **82**, 612 (1913); CH. A. KRAUS, Jour. Am. Chem. Soc. **36**, 36 (1914). S. auch weiter unten, S. 110.

und Anionen nur kleine Unterschiede in der Beweglichkeit, insbesondere werden diese Differenzen immer kleiner, je atomreicher die Anionen organischer Säuren (und die Kationen organischer Basen) werden.

β) Gesetzmäßigkeiten der Ionenbeweglichkeiten.

Außer für die in der vorstehenden Uebersicht verzeichneten einfacheren und am häufigsten vorkommenden Ionen kennen wir aus zahlreichen Experimentaluntersuchungen die Beweglichkeiten auch für eine sehr große Zahl atomreicherer Ionen organischer Basen und Säuren oder von Komplexsalzen.[1]) Die nähere Betrachtung dieser Werte hat R. LORENZ[2]) zu einem sehr einfachen, sie beherrschenden Gesetze geführt, dessen besondere Bedeutung darin liegt, daß es wertvolle Klärung über nähere Umstände der Ionenbewegung und damit über den Ionenzustand selbst vermittelt hat.

Die Ionen können in erster Annäherung als kugelförmige Gebilde angesehen werden. Soll eine Kugel vom Radius r in einer Flüssigkeit von der inneren Reibung ψ eine gleichförmige Bewegung mit der Geschwindigkeit v aufrecht erhalten, so ist dazu nach C. G. STOKES eine Kraft

$$K = 6\,\pi r v \psi$$

erforderlich. Bezeichnen wir die von der Einheit der Kraft unter solchen Umständen erzeugte Geschwindigkeit $\frac{v}{K} = u$ als die Beweglichkeit der Kugel, so wird

$$u = \frac{1}{6\pi r \psi}.$$

Wenn in dieser Formel nur die innere Reibung der Flüssigkeit, nicht die der Kugel gegen die Flüssigkeit, vorkommt, so ist das darin begründet, daß die gedachte Bewegung sich nicht anders vollziehen kann, als daß der in der Flüssigkeit bewegte Körper während der Bewegung eine Hülle von jener mit sich führt. Im übrigen lehrt diese Formel, daß die Beweglichkeit einer Kugel in einer Flüssigkeit ihrem Radius umgekehrt proportional ist. R. LORENZ hat nun für sehr zahlreiche Ionen ihre Raumerfüllung und damit ihren Ionenradius ermittelt. Dann zeigte sich die Beweglichkeit der meisten Ionen als ihrem Radius umgekehrt proportional; für diese Ionen gilt also die STOKESsche Formel, welche, wenn die Beweglichkeit in reziproken Ohm gemessen und für ψ sein Wert bei 25° C eingesetzt wird, die Form

$$u = \frac{1}{r} \cdot 89{,}54 \cdot 10^{-8}$$

annimmt. Diese Beziehung hat sich für große Reihen einwertiger organischer Kationen und Anionen, sowie zweiwertiger organischer Kationen und für die Ionen von Komplexsalzen als gültig erwiesen, auch ein erheblicher Teil der einfacheren, zusammengesetzten anorganischen Anionen folgt ihr. Das sind alles verhältnismäßig große Ionen; sie verhalten sich also in bezug auf ihre Beweglichkeit in Wasser wie gleich große ungeladene Teile, beeinflussen also durch ihre elektrische Ladung das umgebende Wasser nicht, führen davon, ganz wie immer es in Wasser sich bewegende Teilchen tun, nur rein mechanisch gewisse Wasserhüllen mit sich.

Im Gegensatz hierzu stehen die aus einzelnen Atomen bestehenden Ionen, besonders die Kationen der Alkalimetalle und die Anionen der Halogene. Während deren Atomvolumina, also auch die Ionenradien, mit steigendem Atomgewicht

[1]) Vgl. besonders G. BREDIG, Z. phys. Ch. **12**, 231 (1893).

[2]) R. LORENZ u. J. POSEN, Z. anorg. Ch. **94**, 265, **96**, 231 (1916); R. LORENZ, ebenda **105**, 175 (1919).

wachsen, nimmt bei jenen hiermit die Ionenbeweglichkeit ab und bleibt sie bei diesen nahe unverändert; sie ordnen sich also nicht unter das Stokessche Gesetz. Auch die einfacheren sauerstoffhaltigen Anionen, wie NO_3', ClO_3', ClO_4' JO_4', folgen diesem Gesetze nicht. Es zeigen also gerade die Ionen, deren Salze am häufigsten und eingehendsten elektrochemisch untersucht sind, in bezug auf ihre Beweglichkeit in Wasser ein ausnahmsweises Verhalten.

Das ist darin begründet, daß diese Ionen durch ihre besondere Kleinheit ausgezeichnet sind. Je kleiner aber ein Ion ist, um so größere Stärke erreicht das elektrische Feld seiner Ladung in unmittelbarer Nähe der Ionenoberfläche, um so mehr werden die Molekeln des Wassers an das Ion herangezogen und bremsen seine Bewegung. Denn die Molekeln des Wassers haben wir uns nach Debye als permanente elektrische „Dipole“ zu denken, d. h. gegen ein in Wasser ruhendes Ion werden sie sich mit ihrem diesem entgegengesetzt geladenen Pole wenden, ähnlich wie Eisenteile sich gegen einen Magneten mit ihren dessen Pol entgegengesetzten Polen richten. Wird ein solches Ion bewegt, so zieht es — wiederum ähnlich wie ein zwischen Eisenteilchen bewegter Magnet — einen gewissen Schwarm von Wassermolekeln gegen die umgehenden, ruhenden Molekeln mit sich, wobei infolge der inneren Reibung des Wassers die ersteren auch etwas aus ihrer normalen Richtung gegen das Ion abgedreht werden. Der durch diese Wirkungen bei der Ionenbewegung veranlaßte Arbeitsaufwand ist um so beträchtlicher, je kleiner das Ion ist: bei dem sehr kleinen $Li^{\cdot}$ ist er am stärksten und verursacht dessen auffallend kleine Beweglichkeit; er bewirkt ferner, daß $Na^{\cdot}$ langsamer wandert als $K^{\cdot}$. Durch die Verminderung der Beweglichkeit von Ionen wird ein „scheinbarer“ Radius vorgetäuscht, den das Ion haben müßte, wenn seine tatsächliche Beweglichkeit mit der Stokesschen Formel übereinstimmte. Die Beziehungen dieses scheinbaren Radius zum wahren Radius hat M Born [1]) durch rechnerische Verfolgung dieser von ihm klargestellten elektrostatischen Wirkungen ermittelt. Dabei ergaben sich nun für die Alkalikationen sowie für die Halogenanionen wahre Radien, welche mit ihren Atomgewichten ansteigen.

Während da, wo genügend große Ionen vorliegen, diese sich frei bewegen, ohne daß jene elektrostatischen Nebenwirkungen auf die Umgebung merklich werden, können sich kleine Ionen nur in mehr oder weniger starker Begleitung von Wassermolekeln durch die Lösung hindurch bewegen. Man hat auch dieses Mitführen von Wassermolekeln als eine Hydratation der Ionen [2]) bezeichnet. Mit der Bildung der Ionenhydrate, wie sie oben erörtert wurde, hat diese Angelegenheit freilich nichts zu tun; denn während bei der Bildung der Ionenhydrate eine stöchiometrisch bestimmte kleine Zahl von Wassermolekeln durch die in den Nebenvalenzen des Ions wirksam gedachten Kräfte gebunden werden, sind die in der Gefolgschaft eines Atomions auftretenden Wassermolekeln in großer und stöchiometrisch unbestimmter Zahl von der Ladung des Ions festgehalten. Anscheinend steht der Vorstellung nichts im Wege, daß auch die Alkaliionen, zumal $Li^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$, eine gewisse Anzahl von Hydratwassermolekeln chemisch gebunden enthalten, und daß die auf solche Weise nur verhältnismäßig wenig vergrößerten Ionen noch in beträchtlichem Maße der elektrostatischen Hydratation fähig sind.

Die größten Beweglichkeiten zeigen, wie bemerkt, die Ionen des Wassers, von denen das $H^{\cdot}$, nur der Kern des seines einzigen Elektrons beraubten H-Atoms, durch besondere Kleinheit ausgezeichnet ist. Auch hier dürfte elektrostatische Hydratation nicht ausbleiben, sie scheint aber aus noch nicht näher erforschten Gründen nicht sehr stark zu sein, wie sich auch aus der im Verhältnis zu seiner Größe auffallend hohen Beweglichkeit des OH' für dieses Ion als möglich ergibt.

[1]) Z. Elektroch. **26**, 401 (1920).

[2]) R. Lorenz, Z. Elektroch. **26**, 424 (1920); vgl. auch die Diskussion der Angelegenheit, Z. Elektroch. **26**, 511 u. ff. (1920).

γ) Bestimmung und Bedeutung von Λ_∞.

Durch Addition der in der Zusammenstellung auf S. 108 gegebenen Werte von l_K und l_A können die Werte von Λ_∞ für solche Elektrolyte berechnet werden, deren Dissoziation auch in der höchsten für Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommenden Verdünnung noch unvollständig ist; so ergibt sich z. B. für Essigsäure $\Lambda_\infty = 314{,}5 + 35 = 349{,}5$. In anderen Fällen ist folgendes Verfahren zur Ermittlung von Λ_∞ anzuwenden·
Es ist

$$\Lambda_{\infty HCl} = l_{H^\cdot} + l_{Cl'}$$
$$\Lambda_{\infty NaCl} = l_{Na^\cdot} + l_{Cl'}.$$

Um die Differenz $l_{H^\cdot} - l_{Na^\cdot} = 271{,}0$ bei 18° und 299 bei 25° wird sich nun stets Λ_∞ einer einbasischen Säure von Λ_∞ ihres Natriumsalzes unterscheiden. Tatsächlich kann man nun stets Λ_∞ für Natriumsalze bestimmen und aus diesem Wert somit Λ_∞ der zugehörigen Säure ermitteln. Ebenfalls sind oft für Chloride von Basen, deren Λ_∞ nicht bestimmbar sind, die Werte von Λ_∞ zu ermitteln; durch Addition der letzteren zu $l_{OH'} - l_{Cl'} = 108{,}5$ bei 18° und 143,1 bei 25° kann auch hier wieder Λ_∞ für schwach dissoziierte Basen ermittelt werden.

Andererseits gestatten die oben angegebenen Werte von l_K und l_A die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze aus der Leitfähigkeit ihrer gesättigten wässerigen Lösungen zu finden.[1]) Diese ist $\varkappa = \eta\gamma\,(l_A + l_K)$. Da in so hoch verdünnten Lösungen $\gamma = 1$ gesetzt werden kann, so ergibt sich η, die Aequivalentkonzentration in 1 ccm, wenn man $\varkappa$ bestimmt und l_A und l_K bekannt sind. So wurde z. B. für $AgCl$ bei 19,95° von BOETTGER $\varkappa = 1{,}33 \times 10^{-6}$ gefunden; da bei 20° $l_{Ag^\cdot} + l_{Cl'} = 125{,}5$, so ist 1000 η, also die in 1 Liter der gesättigten Chlorsilberlösung vorhandene Anzahl Mol $AgCl = 1{,}06 \cdot 10^{-5}$; ähnlich folgt für $AgBr$ aus $\varkappa_{20^0} = 0{,}057 \times 10^{-6}$, daß hier 1000 $\eta = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ ist.

δ) Wanderungsgeschwindigkeit in mechanischem Maße.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen wurden oben in reziproken Ohm angegeben. Ihre Werte in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ erhält man nach folgender Ueberlegung: Denken wir uns zwei einander parallel angeordnete Elektroden in 1 cm Entfernung und von solcher Oberfläche, daß die 1 Grammäquivalent eines Elektrolyten, z. B. *KCl*, enthaltende Lösungsmenge zwischen ihnen Platz findet; zwischen den beiden Grenzflächen der Lösung bestehe ein Potentialabfall von 1 Volt. Würden unter dessen Einfluß 96 500 Coulombs in 1 Sekunde durch die Lösung gehen, d. h. ein Strom von 96 500 Ampere, so müßten, wenn wir der Einfachheit halber zunächst $K^\cdot$ und Cl' als gleich schnell wandernd annehmen, in einer Sekunde je ein Grammion Kalium und Chlor an der Elektrode zur Entladung gelangen, d. h. die mittlere Geschwindigkeit jeder dieser Ionenarten müßte $^1/_2$ cm betragen. Geht nun tatsächlich unter den gedachten Bedingungen ein Strom von kleinerer Stärke als 96 500 Ampere, etwa J Ampere, durch die Lösung, so kann das nur daher rühren, daß jedes Ion nicht eine mittlere Geschwindigkeit von $^1/_2$ cm, beide Ionen zusammen also nicht von 1 cm, sondern tatsächlich eine geringere, etwa V besitzen. Es verhält sich dann: $V : 1 = J : 96\,500$. Da aber $J = \frac{\text{Spannungsabfall}}{\text{Widerstand}}$ ist, also

---

[1]) F. KOHLRAUSCH u. F. ROSE, Ber. d. Berl. Ak. 1893, 453; Z. phys. Ch. **12**, 234 (1893); A. F. HOLLEMAN, ebenda **12**, 125 (1893); F. KOHLRAUSCH u. F. DOLEZALEK, Ber. d. Berl. Ak. 1901, 1018; F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Ch. **44**, 197 (1893); W. BÖTTGER, ebenda **46**, 521 (1903); **56**, 83 (1906); F. KOHLRAUSCH, ebenda **50**, 355 (1904).

hier $= \frac{1}{W}$, und die Lösung 1 Grammäquivalent enthält, so folgt $J = \Lambda$, d. h. $V = \frac{\Lambda}{96\,500} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. V ist hier die unter 1 Volt betätigte Summe der Ionengeschwindigkeiten; um die Geschwindigkeit jedes Ions zu erhalten, ist V im Verhältnis $l_K : l_A$ zu teilen. So ergeben sich z. B. bei 18° in stark verdünnter Lösung die Wanderungsgeschwindigkeiten:

$$
\begin{array}{llll}
l_K \text{ für } Na^{\cdot} = 0{,}00045 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} & l_A \text{ für } Cl' & = 0{,}00067 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \\
K^{\cdot} = 0{,}00066 \text{ „} & NO'_3 & = 0{,}00064 \text{ „} \\
H^{\cdot} = 0{,}00326 \text{ „} & OH' & = 0{,}00180 \text{ „}
\end{array}
$$

unter der Spannung von 1 Volt auf 1 cm der Strombahn. Ist die Spannung $=$ p Volt/1 cm, so sind die Geschwindigkeiten $p$mal so groß als obige Werte, was gleichbedeutend damit ist, daß zur Erzielung des Durchtritts einer bestimmten Strommenge durch einen Leiter um so mehr Spannung erforderlich ist, je schneller der Durchtritt erfolgen, je höher die Stromstärke sein soll. Durch Messungen gleicher Art wie die, welche zur unmittelbaren Bestimmung von Ueberführungszahlen dienten (S. 84), sind diese hier berechneten und, wie man sieht, nicht eben großen Ionengeschwindigkeiten tatsächlich gefunden worden.

d) Der Dissoziationsgrad der Elektrolyte und Ostwalds Verdünnungsgesetz.

Betrachten wir einen binären Elektrolyten, z. B. Essigsäure, so herscht in ihm das Dissoziationsgleichgewicht:

$$C_2H_4O_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + C_2H_3O_2'.$$

Bezeichnet c die Konzentration des nicht dissoziierten Anteils, c_1 diejenige jedes der Ionen, so gilt, wenn wir das Massenwirkungsgesetz auf dieses Gleichgewicht anwenden:

$$\frac{c_1^2}{c} = K,$$

wo K die Dissoziationskonstante bedeutet. Sei φ das Volumen in ccm, in welchem 1 Grammäquivalent gelöst ist, und sei γ der Dissoziationsgrad, so ist

$$c = \frac{1-\gamma}{\varphi} \text{ und } c_1 = \frac{\gamma}{\varphi},$$

also:

$$\frac{\gamma^2}{\varphi(1-\gamma)} = K.$$

Setzen wir

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty},$$

so folgt:

$$\frac{\Lambda^2}{\varphi(\Lambda_\infty - \Lambda)\Lambda_\infty} = K. \tag{1}$$

In diesem zuerst von Ostwald abgeleiteten Gesetze kommt die Beziehung der Konzentration von Elektrolytlösungen zu ihrem Leitvermögen zum Ausdruck. Es wird als das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bezeichnet und ist Gegenstand einer sehr großen Reihe von Experimentaluntersuchungen gewesen. Diese haben gelehrt, daß das Gesetz jedenfalls keine allgemeine Gültigkeit hat.

Aus den Untersuchungen von OSTWALD und seinen Mitarbeitern[1]) sowie von vielen anderen ergibt sich, daß für schwach dissoziierte Elektrolyte, wie sie in den äußerst zahlreichen organischen Säuren und Basen vorliegen, das Gesetz gilt, so lange die Gesamt i o n e n konzentration den Betrag von 0,03-normal nicht wesentlich übersteigt, welcher in diesen Fällen mit einer Gesamt m o l konzentration von mindestens 1-normal, meistens einer weit höheren, verbunden ist.[2]) In diesem Konzentrationsgebiete haben sich die nach der Formel (1 ermittelten Werte von K für gegebene Temperatur als von der Verdünnung unabhängige Konstanten erwiesen; diese Gleichgewichtskonstanten, die D i s s o z i a t i o n s k o n s t a n t e n, sind für die Kennzeichnung schwächerer Säuren und Basen sehr wichtige Werte.

Für starke Säuren und Basen, wie es die wichtigsten Mineralsäuren und die Alkalien sind, sowie ganz allgemein für Salze hat sich, wenigstens bis auf sehr verdünnte Lösungen, das Gesetz nicht als gültig erwiesen: die nach Formel (1 berechneten Werte von K sind nicht konstant, sondern steigen mit wachsender Konzentration stark an, um dann bei hohen Konzentrationen wieder zu fallen.

Man hat sich bemüht, für solche Fälle die Formel (1 durch eine andere zu ersetzen, welche die Beziehungen von Konzentration und Leitfähigkeit allgemeiner zur Darstellung bringt; eine solche kann zunächst nur empirisch ermittelt werden. L. STORCH[3]) und nach ihm A. NOYES[4]) haben nachgewiesen, daß die Formel:

$$\frac{(c\gamma)^n}{c(1-\gamma)} = \text{Konst} \tag{2}$$

für starke Säuren, Basen und Salze bei Konzentrationen von 0,0001- bis 0,2-normal und in weiten Temperaturgrenzen gültig ist. Darin bedeutet c die Konzentration des ganzen gelösten Elektrolyten und n eine je nach dessen Natur und nach der Temperatur etwas schwankende, gewöhnlich zwischen 1,43 und 1,56 liegende Größe. Diese Formel hat sich für zweiionige Elektrolyte, KCl und HCl, als ebenso gültig erwiesen wie für dreiionige, K_2SO_4 und $Ba(OH)_2$, während das Massenwirkungsgesetz für deren Gleichgewicht mit ihren Ionen dort eine Konstanz des Bruches $\frac{(c\gamma)^2}{c(1-\gamma)}$, hier von $\frac{(c\gamma)^3}{c(1-\gamma)}$ verlangen würde.

Noch etwas allgemeinere Gültigkeit, wenigstens bei Salzen aus zwei einwertigen Ionen, hat die von CH. A. KRAUS und W. C. BRAY[5]) auf Grund sehr eingehender Untersuchungen ermittelte Formel

$$\frac{(c\gamma)^2}{c(1-\gamma)} = K + D\,(c\gamma)^m, \tag{3}$$

in der K, D und m Konstanten sind, die von der Natur der gelösten Substanz wie der des Lösungsmittels abhängen. Sie gilt nicht nur für Lösungen in Wasser, sondern auch für solche in flüssigem Ammoniak oder Schwefeldioxyd oder in aliphatischen Alkoholen. Für etwas höhere Konzentrationen darf K gegen $D(c\gamma)^m$ vernachlässigt werden. Setzt man dann $2-m=n$, so geht Formel (3 in (2 über. Ersetzt man in letzterer γ durch $\frac{\Lambda'}{\Lambda_\infty}$, wo Λ' die nach der Viskosität korrigierte Leitfähigkeit ist, so erhält man durch Logarithmieren:

$$n \log (c \cdot \Lambda') = \log [c(\Lambda_\infty - \Lambda')] + \log D \cdot \Lambda_\infty^{n-1}, \tag{4}$$

---

[1]) W. OSTWALD, Z. phys. Ch. **2**, 270 (1888); **3**, 170, 241, 369 (1889); P. WALDEN, ebenda **8**, 433 (1891); **10**, 563, 638 (1892); W. A. SMITH, ebenda **25**, 144, 193 (1898); G. BREDIG, ebenda **13**, 191, 289 (1894) u. a.

[2]) R. WEGSCHEIDER, Z. phys. Ch. **69**, 603 (1910).

[3]) Z. phys. Ch. **19**, 13 (1896). Ueber eine andere Formel vgl. J. VAN'T HOFF, Z. phys. Ch. **18**, 300 (1895); F. KOHLRAUSCH, ebenda **18**, 662.

[4]) Z. phys. Ch. **52**, 634 (1904); **70**, 335, bes. 366 usw. (1910).

[5]) Jour. Am. Chem. Soc. **35**, 1315 (1913); **36**, 35 (1914).

d. h. zwischen log $(c\Lambda')$ und log $[c(\Lambda_\infty - \Lambda')]$ eine lineare Beziehung. Diese hat sich da, wo die erwähnte Korrektion möglich war, für das Konzentrationsbereich 0,05- bis 5-normal als tatsächlich vorhanden erwiesen. Andererseits wird in sehr niedriger Konzentration $D(c\gamma)^m$ so klein, daß es gegen K vernachlässigt werden kann. Damit geht Formel (3 in die für binäre Elektrolyte aus dem Massenwirkungsgesetz abzuleitende Formel

$$\frac{(c\gamma)^2}{c(1-\gamma)} = K \qquad (5$$

über. Das ist nach ARRHENIUS[1]) in wässeriger Lösung bei solchen Salzen im Konzentrationsgebiet unterhalb 0,001-normal, nach H. J. WEILAND[2]) erst von 0,0001-normal abwärts zutreffend, während A. ROTH[3]) aus seinen und JAHNS sehr sorgfältigen Gefrierpunktsmessungen und übereinstimmend damit C. DRUCKER[4]) nach umfassenden, auf mannigfache Weise untereinander kontrollierten Untersuchungen zu dem Schlusse kommen, daß diese Grenze nach oben hin bei 0,01- bis 0,02-normal liegt. Da die starken Elektrolyte bei solchen Konzentrationen größtenteils in ihre Ionen gespalten sind, entspricht sie für binäre Elektrolyte einer Gesamtionenkonzentration von 0,02- bis 0,04-normal, d. h. etwa derjenigen, bis zu welcher das Verdünnungsgesetz bei schwachen Säuren und Basen gültig ist.

Während für die rein chemischen Gleichgewichte elektrisch neutraler Molekeln das Massenwirkungsgesetz sich in beliebigen Konzentrationsgebieten als streng gültig erwiesen hat, treten also, wenn man es in der oben bei der Ableitung des Verdünnungsgesetzes befolgten Weise auf das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation anwendet, Abweichungen auf, die eine Funktion der Ionenkonzentration sind und nur, wo diese hinreichend klein ist, so weit verschwinden, daß die Folgerungen aus dem Massenwirkungsgesetz durch die Beobachtungen bestätigt werden.

Diese viel erörterten Abweichungen können auf Unvollkommenheiten der Messungen oder der zugrunde liegenden theoretischen Erwägungen beruhen.

In ersterer Hinsicht ist zu bedenken, daß die Werte von Λ um so unsicherer werden, je verdünntere Lösungen man untersucht, und daß die von Λ_∞ nicht unmittelbar bestimmt, sondern aus den mit tunlichster Genauigkeit bestimmten Λ-Werten hoch verdünnter Lösungen extrapoliert sind. Die in obiger Formel den Nenner bestimmende Differenz $(\Lambda_\infty - \Lambda)$ kann also leicht verhältnismäßig unsicher sein. Möglicherweise beruhen hierauf wenigstens die Unsicherheiten in der Feststellung der Grenzen für das Gültigkeitsbereich des Verdünnungsgesetzes.

In theoretischer Hinsicht ist in erster Linie zu berücksichtigen, daß an der Stromleitung alle in einem Elektrolyten vorhandenen Ionen teilnehmen, ähnlich wie die Gefrierpunktserniedrigung durch die Gesamtzahl der vorhandenen Molekeln und Ionen bestimmt ist, daß aber für ein Gleichgewicht nur die unmittelbar an diesem beteiligten Ionen und Molekeln in Betracht kommen. Herrscht in einer Lösung nur ein Gleichgewicht, so sind die aus ihrer Leitfähigkeit oder ihrer Gefrierpunktserniedrigung über die in ihr enthaltenen Ionen- und Molekel-Konzentrationen zu ziehenden Schlüsse für die Beurteilung dieses Gleichgewichts ohne weiteres brauchbar. Nur unter der Voraussetzung, daß dies zutrifft, ist die oben gegebene Ableitung des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes überhaupt gültig. Diese Voraussetzung ist aber keineswegs auch nur für die einfachsten

---

[1]) Mitteilg. aus dem Nobelinstitut, Bd. 2, Nr. 42 (1913).
[2]) Jour. Am. Chem. Soc. **40**, 131 (1918).
[3]) H. JAHN, Z. phys. Ch. **59**, 31 (1907); W. ROTH, ebenda **79**, 599 (1912); vgl. auch J. B. GOEBEL, ebenda **89**, 49 (1915).
[4]) C. DRUCKER, Z. Elektroch. **26**, 364 (1920); Z. phys. Ch. **95**, 381 (1920).

Salze in wässeriger Lösung ohne weiteres erfüllt. Denn außer dem für das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz vorausgesetzten Dissoziationsgleichgewicht eines binären Elektrolyten $MX \rightleftarrows M^{\cdot} + X'$ kommen noch die Gleichgewichte der Komplexbildung, sei es der Ionen untereinander, sei es der Ionen mit dem Lösungsmittel, in Betracht. Diese Komplexbildungen sind, wie sich gezeigt hat,[1]) für die Deutung der mannigfachen Komplikationen, denen in vielen nichtwässerigen Lösungsmitteln die Beziehungen von Leitvermögen und Lösungskonzentration unterliegen, von ausschlaggebender Bedeutung. Aber sie sind auch, wie wir sahen (S. 107), in wässerigen Lösungen starker Elektrolyte selbst in Verdünnungen bis herab zu 0,025-*n*, in den Lösungen der Schwermetalle noch viel weiter, nachweisbar; dann ist die erste Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verdünnungsgesetzes nicht erfüllt. Dort aber, wo es gelungen ist, auf besonderem Wege (durch Messung von Konzentrationsketten) die an einem bestimmten Gleichgewichte beteiligten Ionenkonzentrationen auch unmittelbar zu bestimmen, hat sich selbst für ternäre Elektrolyte, wie $TlHSO_4$ und ähnliche, bis herauf zu 0,04-*n* und darüber die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und zugleich das Vorhandensein eines einheitlichen Gleichgewichts nachweisen lassen.[2])

Ueberhaupt hat man Zweifel gehegt, ob das Massenwirkungsgesetz auf Gleichgewichte, innerhalb deren elektrostatische Kräfte wirken, angewandt werden darf.[3]) Aus dem Gesagten ergibt sich, daß solche besonderen elektrostatischen Einwirkungen erst oberhalb von Elektrolytkonzentrationen von 0,04-normal in Betracht kommen könnten. Ehe man aber diesen Gedanken experimentell näher verfolgte, z. B. untersuchte, wie weit die Konstanten der Formel von KRAUS und BRAY dadurch ihre physikalische Deutung finden könnten, müßte die für konzentriertere Lösungen besonders schwierige Aufgabe gelöst sein, daß man die Konzentrationen aller in ihnen vorliegenden Molekel- und Ionenarten ermittelt und prüft, ob auch bei deren Berücksichtigung die Abweichungen noch bestehen bleiben.[4])

Ist es unter solchen Umständen noch nicht möglich, das in stärker dissoziierten Elektrolyten herrschende Gleichgewicht genauer zu beschreiben, so gestatten die Messungen der Leitfähigkeit immerhin aus den daraus sich ableitenden Dissoziationsgraden Vergleiche zu gewinnen über die wechselnde Neigung verschiedener Salze, in Wasser elektrolytisch zu dissoziieren. Die wichtigsten der in dieser Hinsicht beobachteten Beziehungen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen, von denen wir später mannigfach Gebrauch machen werden:

1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des einwertigen Thalliums und des Silbers sind in äquivalenter Lösung ungefähr gleich — und zwar stets in erheblichem Maße — dissoziiert; in 1,0-normaler Lösung berechnen sich für sie aus dem Leitvermögen zwischen 0,6 und 0,75 liegende Werte des Dissoziationsgrades.

2. Die Salze der alkalischen Erden sind etwas schwächer dissoziiert als die entsprechenden der Alkalimetalle.

3. Die Sulfate von *Mg*, *Zn*, *Cd*, *Fe*, *Mn*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Pb*, *Sn* leiten verhältnismäßig schlecht; sie sind etwa gleich weit, und zwar in normaler Lösung zu weniger als 20% dissoziiert. Beträchtlich besser als die Sulfate dieser Metalle

---

[1]) A. SACHANOV, Z. Elektroch. **20**, 529 (1914); P. WALDEN, ebenda **26**, 64 (1920).

[2]) C. DRUCKER, a. a. O.

[3]) Ueber Versuche, den elektrostatischen Wirkungen Rechnung zu tragen s. W. NERNST, Z. phys. Ch. **38**, 487 (1901); H. JAHN, ebenda **41**, 257 (1902); **50**, 129 (1905).

[4]) Ueber einen neueren Versuch, das Tatsachenmaterial von einem gegen den von ARRHENIUS eingenommenen, stark veränderten Gesichtspunkte aus theoretisch zusammenzufassen, s. S. R. MILNER, Philos. Mag. [6], **25**, 742 (1913); N. BJERRUM, Z. Elektroch. **24**, 321 (1918); Z. anorg. Ch. **109**, 275 (1920); P. HERTZ, Ann. Phys. [4], **37**, 37 (1912); R. LORENZ, Z. anorg. Ch. **111**, 54, **113**, 135 (1920); R. LORENZ u. Ph. OSSWALD, ebenda **114**, 209 (1920).

8*

leiten ihre Nitrate und Chloride, ausgenommen sind das Chlorid des Zinks und namentlich das des Kadmiums, die sehr viel schwächer dissoziiert sind als die der übrigen Metalle; Quecksilberchlorid ist fast gar nicht dissoziiert.

4. Die Salze von *Al*, *Cr* und Fe^{III} sind nur in geringerem Maße dissoziiert, stärker als diese die der ebenfalls dreiwertigen Elemente der „seltenen" Erden, wie die von *Y*, *La*, *Ce*.

Daß die Dissoziationsfähigkeit der Metallsalze bei zunehmender Wertigkeit der Kationen abnimmt, steht im Einklange mit der früher (S. 68) gegebenen Formel, nach der die zur Spaltung der Salze in die Ionen erforderliche Arbeit

$$A = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r_1 + r_2}$$

ist. Je größer die voneinander zu trennenden Ladungen e_1 und e_2 sind, je höher also die Wertigkeit des Kations ist, um so größer wird diese Arbeit. Da sie aber auch von den durch die Atomvolumina in erster Annäherung gegebenen Beträgen von r_1 und r_2 mit bestimmt ist, ist die Wertigkeit dafür nicht allein maßgebend.

5. Von den anorganischen Säuren sind die Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Chlor-, Brom-, Jodsäure, Ueberchlor- und Ueberjodsäure bei gleicher Aequivalentkonzentration etwa so weitgehend dissoziiert wie ihre Alkalisalze; etwas geringer ist der Dissoziationsgrad von Schwefelsäure und Phosphorsäure, während Flußsäure nur schwach, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure, unterchlorige Säure, Schwefelwasserstoff aber außerordentlich wenig dissoziiert sind.

6. Die Essigsäure und ihre Homologen sind in $^1/_1$-normaler Lösung zu nur 0,2% bis 0,3% dissoziiert.

7. Unter den Basen sind die Alkalihydrate und Erdalkalihydrate ähnlich weit dissoziiert wie ihre Salze; Ammoniak ist ähnlich wenig dissoziiert wie Essigsäure

8. Mehrbasische Säuren dissoziieren stufenweise,[1]) und zwar wird stets das erste Wasserstoffion viel leichter abgespalten als die folgenden. Schwach dissoziierende mehrbasische Säuren, z. B. Bernsteinsäure, verhalten sich daher auch in sehr kleinen Konzentrationen wie binäre Elektrolyte:

$$HO_2C \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H \rightleftarrows HO_2C \cdot C_2H_4 \cdot CO_2' + H^{\cdot},$$

und folgen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz; erst in sehr verdünnter Lösung tritt auch die Dissozation des sauren Anions ein:

$$HO_2C \cdot C_2H_4 \cdot CO_2' \rightleftarrows O_2C \cdot C_2H_4 \cdot CO_2'' + H^{\cdot}.$$

In stark dissoziierenden mehrbasischen Säuren, wie Schwefelsäure, ist auch in verdünnteren, z. B. 1,0- bis 0,1-normalen Lösungen, wie namentlich R. Luther[2]) gezeigt hat, die Konzentration des neutralen Ions, wie SO_4'', nur klein und zudem wenig abhängig von der Gesamtkonzentration der Säure.

e) Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen der Elektrolyte.

Das Leitvermögen der Elektrolyte hängt, wie dargetan wurde, auf das engste mit der inneren Reibung des Lösungsmittels zusammen. Diese nimmt stets mit

---

[1]) Ueber die Dissoziation von Salzen mit mehrwertigen Ionen vgl. C. Drucker, a. a. O. R. Lorenz, Z. anorg. Ch. **106**, 49 (1919); **109**, 63 (1919).

[2]) Z. Elektroch. **13**, 294 (1907) und **14**, 829 (1908); vgl. auch C. Drucker, a. a. O. und A. A. Noyes, Z. phys. Ch. **70**, 368 ff. (1910).

steigender Temperatur ab, jede Flüssigkeit wird beim Erwärmen „flüssiger“. Man wird also einen starken Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen erwarten müssen. Dieser besteht, wie schon mehrfach hervorgehoben wurde, in der Tat und ist für den Betrag des Leitvermögens der Elektrolyte von wesentlicher Bedeutung. Im Gegensatz zu den meisten Leitern erster Klasse wird, wie die Erfahrung gelehrt hat, und unsere Ueberlegung erwarten läßt, das Leitvermögen der Elektrolyte gewöhnlich durch Temperatursteigerung erhöht, bei sehr niederer Temperatur konvergiert es gegen den Wert Null,[1]) während die Metalle gerade hier ihren Widerstand fast verlieren. Von sehr niederen Temperaturen abgesehen, ist die Aenderung des Leitvermögens mit der Temperatur sehr häufig innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen eine nahezu lineare und kann, wenn man von der Leitfähigkeit bei 18° ausgeht, durch die Formel

$$\varkappa_{\vartheta} = \varkappa_{18^0}\,[1 + c(\vartheta - 18^0)]$$

ausgedrückt werden,[2]) in welcher c den Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens, dessen Aenderung für 1° C, bedeutet. Bei Salzen ist in wässeriger Lösung $c = 0{,}020-0{,}023$, bei starken Basen 0,019—0,020, bei Säuren 0,009—0,016 für mittlere Temperaturen, d. h. bei 1° Temperaturänderung erfährt das Leitvermögen eine Aenderungen um 1—2,3%.

Aehnlich wie die Anteile der einzelnen Ionen am molekularen Leitvermögen hat F. Kohlrausch[3]) diese Anteile auch für den Temperaturkoeffizienten dieses Leitvermögens berechnet. Dabei ergab sich, daß für einwertige Metallionen und für Halogenionen der Temperaturkoeffizient c eine Funktion von deren Wanderungsgeschwindigkeit selbst war; bezeichnet l deren Betrag bei 18°, so hat diese Funktion die Form $c = q - rl + sl^2$, wo q, r und s Konstanten sind von den Beträgen $3536 \cdot 10^{-5}$, $32{,}9 \cdot 10^{-5}$ und $0{,}18 \cdot 10^{-5}$. Für $H^{\cdot}$ ist c zu 0,015, für OH' zu 0,0180 gefunden. Diese Ionen sowie einwertige, sauerstoffhaltige Anionen und zweiwertige Metallionen sind in obiges Gesetz nicht eingeschlossen; es ist noch eine offene Frage, ob für Gruppen unter sich ähnlicher Ionen jedesmal besondere Gesetzmäßigkeiten herrschen. In jedem Falle aber ist der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit um so kleiner, je größer diese bei gewöhnlicher Temperatur ist. Dadurch nähern sich mit steigender Temperatur die Werte der Ionenbeweglichkeiten einander, die Ueberführungszahl nähert sich also, wie oben gesagt, immer mehr an 0,5.

Bei der oben gegebenen Beziehung der Wanderungsgeschwindigkeit einer größeren Zahl von Ionen zu ihrem Temperaturkoeffizienten fällt ihre individuelle Eigenart ganz heraus. Da auch der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit für Ionen einwertiger Salze dem der inneren Reibung des Wassers über ein weites Temperaturgebiet sehr nahe gleich gefunden ist, so gelangte dadurch schon Kohlrausch zu der Vorstellung, daß es in den Lösungen der genannten Salze nicht die freien Elementarionen für sich allein sind, welche durch eine wässerige Lösung wandern, sondern daß diese mit einer gewissen Zahl von Wassermolekeln vereinigt sind. Da sie diese unter einem treibenden Potentialgefälle zwischen den Molekeln des lösenden Wassers hindurch fortschieben, finden die erwähnten Tatsachen ihre einfache Erklärung.

Eine Sonderstellung gegenüber den anderen einwertigen Ionen nehmen $H^{\cdot}$ und OH', auch betr. des Temperaturkoeffizienten ihrer Beweglichkeit ein; er ist, wie erwähnt, erheblich kleiner als bei den anderen Ionen. Andererseits wurde oben

---

[1]) J. Kunz, Z. phys. Ch. **42**, 591 (1901); W. Hechler, Ann. Phys. [4], **15**, 157 (1904); für andere Lösungsmittel stellte P. Walden, Z. phys. Ch. **73**, 257 (1910) das gleiche fest.

[2]) C. Déguisne, Dissert. Straßburg 1895; F. Kohlrausch, Ber. d. Berl. Ak. 1901, 1026 und 1902, 572.

[3]) Ber. d. Berl. Ak. **1902**, 572.

schon bemerkt, daß $H^{\cdot}$ und OH' sehr wahrscheinlich bei ihrer Wanderung bei gewöhnlicher Temperatur, wenn überhaupt, nur verhältnismäßig kleine Wassermengen mit sich führen; die geringere Temperaturveränderlichkeit und die dadurch bedingte Annäherung ihrer Beweglichkeit bei höherer Temperatur an die der anderen Ionen läßt dann darauf schließen, daß sie mit steigender Temperatur sich stärker hydratisieren.[1]

Wenn wir hierbei die Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens der Elektrolyte auf eine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit durch gesteigerte Temperatur zurückführen, so ist diese Vorstellung doch eine einseitige. Denn das spezifische Leitvermögen

$$\varkappa = \eta\gamma\,(l_A + l_K)$$

hängt außer von l_A und l_K noch vom Dissoziationsgrade ab, welcher auch mit der Temperatur veränderlich sein kann.

Betrachten wir das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ionen und ungespaltenen Molekeln wie ein chemisches, so wird, weil nach einem allgemeinen Gesetze der physikalischen Chemie Temperatursteigerung stets eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des in dem fraglichen Temperaturgebiet endothermen, des Wärme verbrauchenden Vorganges, Temperaturerniedrigung aber zugunsten des exothermen, des Wärme erzeugenden Vorganges hervorruft, γ mit der Temperatur nur dann steigen, wenn die elektrolytische Dissozation endotherm verläuft, also in dieser Hinsicht ähnlich wie viele Gasdissoziationen erfolgt. Ueber die bei der elektrolytischen Dissoziation auftretenden Wärmeänderungen wissen wir nur wenig; in einzelnen Fällen,[2] hat sich für schwach dissoziierte Säuren gezeigt, daß sie nicht beträchtlich sind, aber daß der Zerfall in die Ionen nicht Wärme verbraucht, sondern Wärme entwickelt. In solchem Falle muß also mit *sinkender* Temperatur die Dissoziation fortschreiten, während in dem ebenfalls vorkommenden entgegengesetzten Falle die elektrolytische Dissoziation ganz wie viele Gasdissoziationen mit steigender Temperatur begünstigt wird. Im ersteren Falle ruft also Temperatursteigerung zwei gegeneinander wirkende Einflüsse, Abnahme von γ und Erhöhung von $(l_A + l_K)$ hervor. Wenn dabei γ mit steigender Temperatur immer rascher fällt, während $(l_A + l_K)$ stetig zunimmt, kann der — immerhin seltene — Fall eintreten, daß das Leitvermögen solcher Elektrolyte nur bis zu einer bestimmten Temperatur zunimmt, einen Höchstwert durchläuft und dann einen negativen Temperaturkoeffizienten erhält. Derartiges ist bei Lösungen von unterphosphoriger Säure[3]) oberhalb 72° oder bei verdünnten Kupfersulfatlösungen[4]) gegen 100° beobachtet worden.

Ueber ein sehr großes Temperaturgebiet ist das Leitvermögen und zugleich der Dissoziationsgrad wässeriger Lösungen von A. A. Noyes und seinen Mitarbeitern[5]) durchforscht worden. Diese Messungen erstrecken sich bis 306° und wurden in einem mit Platin ausgekleideten, besonderen Autoklaven durchgeführt. Da ihre Ergebnisse zugleich dartun, daß das von Kohlrausch in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur gefundene Verhalten der Elektrolyte ein ganz allgemeines ist, und auch für manche der oben ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten Belege erbringen, seien einige derselben in der folgenden Uebersicht zusammengestellt; die Werte von γ sind nach $\gamma = \Lambda/\Lambda_\infty$ berechnet.

---

[1]) Ch. A. Kraus, Jour. Am. Chem. Soc. **36**, 35 (1914); G. v. Hevesy, Z. Elektroch. **27**, 21 (1921).

[2]) z. B. aus der Neutralisationswärme von Säuren oder Basen; vgl. Nernst, Theoretische Chemie. 7. Aufl. S. 604 ff. und 657 ff.

[3]) S. Arrhenius, Z. phys. Ch. **4**, **96** (1889); **9**, **339** (1892).

[4]) P. Sack, Ann. Phys. [3] **43**, 212 (1891).

[5]) Bericht der Carnegie-Institution 1907; Z. phys. Ch. **70**, 335 (1910); **73**, 1 (1910).

t		18°		100°		156°		218°		306°	
	η	Λ	γ in %	Λ	γ in %	Λ	γ in %	Λ	γ in %	Λ	γ in %
KCl	0,0000	130,1		414		625		825		1120	
	0,002	126,3	97,1	393,0	94,9	588	94,2	779	93,3	1008	90,0
	0,01	122,4	94,2	377,0	91,1	560	89,7	741	86,3	910	81,2
	0,08	113,5	87,3	341,5	82,6	498	79,7	638	71,9	720	64,2
	0,10	112,0	86,0	336,0	81,2	489,5	78,3	—	—	—	—
HCl	0,0000	379,0		850		1085		1265		1424	
	0,002	373,6	98,5	826	97,2	1048	96,5	1217	96,0	1337	94
	0,01	368,1	97,1	807	95,0	1016	93,6	1168	92,2	1162	82
	0,08	353,0	93,2	762	89,7	946	87,2	1044	82,5	862	60
	0,10	350,6	92,6	754	88,7	929	85,6	1006	79,5	—	—
$NaOH$	0,0000	216,5		594		835		1060		—	—
	0,002	212,1	98,0	582	98,0	814	93,7	—	—	—	—
	0,02	205,8	94,9	559	94,1	771	92,3	930	88	-	—
	0,05	200,6	92,5	540	90,9	738	88	873	82	—	—
$\frac{K_2SO_4}{2}$	0,0000	132,8		455		715		1065		1725	
	0,002	124,8	94,0	401,5	88,4	605	85	806	76	867	50
	0,01	115,7	87,2	365,0	80,3	537	75	672	63	637	37
	0,04	104,2	78,5	320,0	70,3	455	64	545	51	466	27
	0,08	97,2	73,2	294,5	64,8	415	58	482	45	395,5	28
$C_2H_4O_2$	0,0000	347		773		980		1165		—	
	0,01	14,50	4,17	25,10	3,24	22,15	2,3	14,70	1,3	—	—
	0,03	8,50	2,45	14,70	1,90	12,95	1,3	8,65	0,74	—	—
	0,08	5,22	1,50	9,05	1,17	8,00	0,82	5,34	0,46	—	—
	0,10	4,67	1,34	8,10	1,05	—		—	—	—	—

Man erkennt, daß bei den hier untersuchten Elektrolyten, mit Ausnahme der Essigsäure oberhalb 100°, das Leitvermögen bei gesteigerter Temperatur stark ansteigt, aber bei den Salzen KCl und K_2SO_4 weit stärker als bei $NaOH$ und namentlich bei HCl; das entspricht den geringeren Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten von OH' und $H^{\cdot}$, welche dadurch grade bei den höchsten, hier untersuchten Temperaturen sich schon stark denen der einfachen anorganischen Ionen nähern.[1])

Ganz allgemein erfährt der Dissoziationsgrad durch Temperaturerhöhung eine Verminderung. Bei zweiionigen Salzen, Säuren und Basen ist, wofern sie stark dissoziiert sind, die Temperaturabhängigkeit von γ gering und im Verhältnis etwa dieselbe; sehr bemerkenswert ist, daß in diesen Fällen die Abnahme von γ derjenigen der Dielektrizitätskonstante des Wassers nahe parallel geht. Die schwach dissoziierte Essigsäure zeigt dagegen einen so starken Rückgang von γ mit steigender Temperatur, daß bei ihr das Leitvermögen durch einen Höchstwert hindurchgeht und oberhalb 100° bei weiterer Temperatursteigerung abnimmt.

f) Dissoziation des Wassers.

Bisher wurde von uns das Wasser als ganz unbeteiligt am elektrischen Leitvermögen der wässerigen Lösungen angesehen. Das ist nun nicht ganz genau. Das Wasser hat vielmehr ein freilich sehr geringes Leitvermögen, welches gewöhnlich

---

[1]) G. v. Hevesy, Z. Elektroch. 27, 20 (1921).

vernachlässigt werden kann, aber bei den Untersuchungen hochverdünnter oder sehr wenig dissoziierter Elektrolyte nicht mehr außer Betracht bleiben darf. Natürlich hängt das Leitvermögen des Wassers sehr von Spuren von Verunreinigungen ab, welche aus der Luft oder dem Gefäßmaterial stammen. Das reinste bisher dargestelte Wasser dürfte das gewesen sein, an welchem KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER[1]) folgende spezifischen Leitfähigkeiten feststellten:

bei	0°	18°	25°	34°	50°	
	$0{,}01 \cdot 10^{-6}$	$0{,}04 \cdot 10^{-6}$	$0{,}06 \cdot 10^{-6}$	$0{,}09 \cdot 10^{-6}$	$0{,}17 \cdot 10^{-6}$	reziproke Ohm.

Die Leitfähigkeit eines sorgfältig, aber nicht unter Luftabschluß gereinigten Wassers ist etwa 20mal so groß als diese Beträge.

Als die Ionen des Wassers haben wir $H^{\cdot}$ und OH' anzusehen. Treffen diese, z. B. von einer Säure und einer Basis geliefert, in einer Lösung zusammen, so vereinigen sie sich bis auf die sehr kleine von ihnen übrig bleibende Zahl freier Ionen zu Wasser. Hierin besteht im wesentlichen der Vorgang der Neutralisation starker Basen und Säuren: $H^{\cdot}+X'+M^{\cdot}+OH' \rightarrow H_2O+X'+M^{\cdot}$.

Es ist für spätere Ueberlegungen von Wichtigkeit, die Konzentration der freien $H^{\cdot}$ und OH' im Wasser zu kennen. Wäre bei 18° in 1 Liter Wasser 1 Mol desselben, also 18 g, vollständig in seine Ionen gespalten, so wäre in der Formel $\varkappa = \eta\gamma\,(l_A+l_K)$ zu setzen: $\eta = 0{,}001$, $\gamma = 1$ und $l_A+l_K = 174+315 = 489$, d. h. es müßte $\varkappa = 489 \times 10^{-3}$ sein. Da es aber tatsächlich bei 18° nur $0{,}038 \times 10^{-6}$ ist, kann η nicht, wie angenommen $= 0{,}001$ sein, sondern muß $\frac{0{,}038 \cdot 10^{-6}}{489 \cdot 10^{-3}} \times 0{,}001 = 0{,}78 \cdot 10^{-10}$ sein, d. h. in 1 Liter ist nicht 1 Mol, sondern nur $0{,}78 \cdot 10^{-7}$ Mol Wasser in seine Ionen dissoziiert, d. h. 1 g $H^{\cdot}$ und OH' sind erst in etwa 13 Millionen Liter Wasser von 18° vorhanden.

Für das Dissoziationsgleichgewicht $H^{\cdot}+OH' \rightleftarrows H_2O$ verlangt das Massenwirkungsgesetz, daß

$$\frac{c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'}}{c_{H_2O}} = K$$

ist. Da nun die Konzentration der Dissoziationsprodukte äußerst klein ist, kann dadurch c_{H_2O} keine nennenswerte Aenderung erfahren; es darf für eine bestimmte Temperatur als konstant gelten. Bezeichnen wir das konstante Produkt $K \times c_{H_2O}$ mit K', so wird

$$c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'} = K'.$$

Die Konstante K' bezeichnet man (wie man sieht, nicht ganz streng, da der Ausdruck „Ionenprodukt" richtiger wäre) als Dissoziationskonstante des Wassers. Da im Wasser $c_{H^{\cdot}} = c_{OH'}$ je $= 0{,}78 \cdot 10^{-7}$ bei 18° ist, wird $K'_{18^0} = 0{,}60 \cdot 10^{-14}$, und ähnlich findet man $K'_{25^0} = 1{,}17 \cdot 10^{-14}$.[2])

[1]) Ann. Phys. [3], **53**, 209 (1894); [4], **28**, 503 (1909); siehe auch H. LUNDÉN, Affinitätsmessung, Sammlung Ahrens, Stuttgart (1908).

[2]) Etwas abweichend finden G. N. LEWIS, TH. B. BRIGHTON u. R. S. SEBASTIAN (Jour. Am. Chem. Soc. **39**, 2245 [1917]) $K'_{25^0} = 1{,}012 \cdot 10^{-14}$; vgl. unten S. 164, Fußnote 4.

Kapitel 7.

Die Elektroosmose.[1]

1. Die Gesetze der Elektroosmose.

Neben der Fähigkeit, Ionen gelöster Molekeln durch ein Lösungsmittel zu treiben, besitzt der elektrische Strom auch die Eigentümlichkeit, auf gewisse nichtgelöste Körper, welche sich in seiner Strombahn befinden, richtend und bewegend zu wirken. Die Erscheinungen, welche von dieser Betätigung des Stromes hervorgerufen werden, bezeichnet man als diejenigen der Elektroosmose bzw. der Kataphorese oder Elektrophorese. Sie sind schon 1807 von REUSS beobachtet worden und haben mit der Zeit eine immer größere und mannigfaltigere wissenschaftliche Bedeutung, neuerdings auch wertvolle technische Anwendung gefunden.

Die Elektroosmose tritt in besonders übersichtlicher Form ein, wenn ein quer zu den Stromlinien angeordnetes Tondiaphragma den Elektrolyten, etwa Natriumsulfatlösung, in zwei Teile trennt, den im Anoden- und den im Kathodenraum. Alsdann steigt das Niveau der Lösung an der Kathode und sinkt an der Anode. Hierdurch wird man an die Vorgänge bei der Osmose erinnert, wobei das Niveau der Lösung steigt und das des Wassers sinkt. Diese Parallele, welche der Erscheinung den Namen gegeben hat, ist aber nur eine äußerliche. Denn während das Wesen der eigentlichen Osmose darin besteht, daß durch die halbdurchlässige Membran das Lösungsmittel in die Lösung dringt und deren osmotischen Druck vermindert, wird bei der Elektroosmose das Lösungsmittel zusammen mit den gelösten Stoffen, also Lösung in mehr oder weniger unveränderter Zusammensetzung, durch das Diaphragma, im gedachten Falle vom Anoden- in den Kathodenraum, vom Strome hindurchgetrieben.

Arbeitet man unter gegebenen Bedingungen, also mit einem bestimmten Elektrolyten und Diaphragma, und sendet einen Strom von konstanter Stärke durch das Diaphragma, so wird alsbald ein Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum hervorgerufen. Dieser nimmt allmählich zu und bleibt schließlich konstant, wenn die äußeren Umstände nicht verändert werden. Jetzt herrscht Gleichgewicht, indem der hydrostatische Druck, welcher vom Kathoden- nach dem Anodenraum wirkt, gerade die Wirkung der Elektroosmose aufhebt. Man kann diese also durch den im Gleichgewicht vorhandenen Niveauunterschied messen. Dieser sei mit H bezeichnet; er ist, wie zuerst G. WIEDEMANN[2]) feststellte, proportional der Stromstärke J, dem spezifiischen Widerstande der Lösung s und der Dicke des Diaphragmas d, sowie umgekehrt proportional dessen Querschnitt q, also

$$H = k \frac{J \cdot s \cdot d}{q}.$$

---

[1]) Vgl. das Referat von G. BREDIG, Ber. d. V. internat. Kongresses f. angew. Chemie 1903, Bd. IV, S. 643. Z. Elektroch. 9, 738 (1903). Ferner H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1909; M. VON SMOLUCHOWSKI, Graetz' Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. II, S. 366—428, Leipzig, Joh. Ambros. Barth 1914.

[2]) Ann. Phys. [2] 87, 321 (1852).

Der Ausdruck $\frac{sd}{q}$ ist der Widerstand des mit dem Elektrolyten getränkten Diaphragmas, also $J\frac{sd}{q} = J \cdot W$, er entspricht also dem zwischen beiden Seiten des Diaphragmas herrschenden Spannungsabfall E, d. h.

$$H = k \cdot E.$$

Der von der Elektroosmose hervorgerufene Druck- und Niveauunterschied zwischen Kathoden- und Anodenraum ist also proportional dem zwischen den beiden Seiten des Diaphragmas herrschenden Spannungsabfalle. Die Stromstärke bestimmt den letzteren. Ihr ist andererseits die in der Zeiteinheit unter gegebenen Umständen durch ein Tondiaphragma gepreßte Flüssigkeitsmenge proportional, sie hat also auch Einfluß auf die Zeit, in welcher sich der in Rede stehende Niveauunterschied ausbildet.

Ein Tondiaphragma ist, wie wir schon sahen, als ein System von vielen Kapillaren anzusehen. Verfolgt man die Erscheinung an einzelnen Kapillaren, wie es zuerst G. QUINCKE[1]) tat, so kann man die mannigfachen Unregelmäßigkeiten ausschalten, die ein Kapillarensystem, wie es in einem Diaphragma vorliegt, bietet, und sich zugleich davon unabhängig machen, ob ein Stoff in die Form eines porösen Diaphragmas gebracht werden kann, also die Beziehungen der Stärke der Elektroosmose zu mannigfachen in der Strombahn befindlichen festen Körpern ermitteln. Durch Benutzung von Kapillaren ergab sich zunächst, daß für eine und dieselbe Kapillare das Gesetz von WIEDEMANN gilt; bei Kapillaren aus gleichem Material zeigte sich weiter, daß die von der Elektroosmose bewirkte Steighöhe der Flüssigkeit mit der Größe der von der Flüssigkeit benetzten Röhrenoberfläche wächst. In außerordentlich starkem Maße hängt aber die Erscheinung vom Material der Kapillaren sowie von der Natur der diese berührenden Flüssigkeit ab; durch Wechsel dieser Stoffe kann auch die Bewegungsrichtung umgekehrt werden, jedoch ohne daß die quantitativen Gesetzmäßigkeiten dadurch verändert würden. Es zeigte sich, daß eine wässerige Lösung in einer Silberkapillare nicht so stark, in einer mit Schellack überzogenen Kapillare aber stärker als unter sonst gleichen Bedingungen in einer gläsernen Kapillare verschoben wird, daß auch Alkohol in Glas sich von der Anode nach der Kathode, Terpentinöl aber in umgekehrter Richtung bewegt, letzteres aber in Kapillaren aus Schwefel wieder in der Richtung des positiven Stromes getrieben wird.

Man sieht, es handelt sich hier um eine von der Größe der gegenseitigen Berührungsfläche des festen Körpers und der Flüssigkeit sowie von der Natur beider abhängige G e g e n e i n a n d e r v e r s c h i e b u n g dieser Stoffe. In den vorgedachten Fällen sind das Diaphragma oder die Kapillaren an den ihnen erteilten Ort gebunden, der Strom kann sie von ihm nicht entfernen. Denkt man sich nun aber das Diaphragma oder die Kapillaren zu einem feinen Pulver zerkleinert, welches in der Flüssigkeit schwebt, so wird unter dem Einfluß eines Potentialgefälles wiederum die relative Verschiebung der Flüssigkeit gegen den festen Körper stattfinden. Nur wird hier die erstere sich nicht auf einer Seite des letzteren aufstauen können, sondern durch die Schwere alsbald daran verhindert werden, und es wird der Einfluß des Potentialgefälles darin sich bemerkbar machen, daß der feste Körper von der Flüssigkeit sich zu trennen strebt. Bewegte sich diese vorher nach der Kathode, so wird nun der feinverteilte, feste Körper nach der Anode gedrängt werden und umgekehrt. Es ist auch seit lange bekannt, daß unter dem Einfluß eines Potentialgefälles eine Suspension feiner, fester Teilchen in einer Flüssigkeit an der einen Elektrode sich klärt, an der anderen sich

---

[1]) Ann. Phys. [2] **113**, 574 (1861).

verdichtet, und in wässeriger Lösung letzteres zumeist an der Anode geschieht. Man bezeichnet diese Erscheinung als Kataphorese oder Elektrophorese;[1]) sie stellt nur eine andere Betätigungsart der gleichen Kräfte dar, welche die Elektroosmose hervorrufen.

In der Tat konnte QUINCKE fesstellen, daß feinverteilter Ton in Wasser nach der Anode sich bewegt und ebenso die verschiedensten anderen Körper, u. a. auch feinverteilte Metalle, daß in Terpentilöl aber solche Suspensionen zur Kathode getrieben werden, und nur der Schwefel hier zur Anode sich begibt. Quantitativ zeigte sich, daß Lycopodiumsamen in Wasser mit einer unter sonst gleichen Umständen der Stromstärke proportionalen Geschwindigkeit nach der Anode getrieben wird.

Zur Erklärung des ganzen Erscheinungsgebietes nahm QUINKE an, daß in irgendeinem heterogenen System, also bei einer gegen einen festen oder gasförmigen Körper oder gegen eine zweite Flüssigkeit angrenzenden Flüssigkeit, die beiden sich berührenden Bestandteile des Systems an ihrer Grenzfläche sich gegenseitig elektrisch laden. Gelangt nun ein solches System in ein elektrisches Potentialgefälle, so werden elektrostatische Wirkungen eintreten, es wird der positiv geladene Teil des Systems in der Richtung des positiven, der negativ geladene Teil in der Richtung des negativen Stromes bewegt werden, somit werden beide auseinandertreten und sich gegeneinander bewegen, ganz wie die Ionen eines Salzes es unter einem Potentialgefälle tun. Später hat v. HELMHOLTZ[2]) gezeigt, daß unter solcher Annahme die Tatsachen auch in ihren quantitiven Beziehungen zu den Stromgrößen zu übersehen sind, wenn man annimmt, daß auf den festen Wänden und mit ihnen gleich geladen eine sehr dünne Flüssigkeitsschicht ruht, und an ihr entlang die entgegengesetzt geladenen Flüssigkeitsteilchen verschoben werden.

Die Erscheinungen der Elektroosmose erfahren dann folgende Beleuchtung: Ist z. B. ein Tondiaphragma in einer wässerigen Lösung in eine Strombahn eingeschaltet, so lädt sich das Diaphragma oder genauer die unmittelbar am Diaphragma anliegende und von ihm festgehaltene dünne Flüssigkeitsschicht[3]) negativ, die angrenzende wässerige Lösung aber, also vor allem die in den Porenkanälen des Diaphragmas befindliche positiv. Unter dem Einfluß des positiven Stromes kann hier die Flüssigkeit ihren Platz verlassen und in dessen Richtung sich nach der Kathode bewegen, während das an seinen Platz gebundene Diaphragma, bzw. die an ihm festhaftende Flüssigkeitsschicht, der Wirkung des negativen Stromes nicht nachgeben kann; dagegen erlaubt das Diaphragma ein Anstauen der Flüssigkeit auf der Kathodenseite. Unter dem hierdurch hervorgerufenen hydrostatischen Druck fließt Flüssigkeit dauernd vom Kathodenraume nach dem Anodenraum zurück, und zwar findet diese Bewegung in der Mitte der Poren statt, während durch das Potentialgefälle die Lösung in der Nachbarschaft der Wände der Poren im entgegengesetzten Sinne bewegt wird. Das vom Strome in der Zeiteinheit transportierte Flüssigkeitsvolumen V hat sich bei näherer Verfolgung dieser Vorstellung zu

$$V = \frac{\varepsilon \cdot J \cdot D}{4 \pi \psi \varkappa}$$

ergeben. Hierin bedeutet J die Stromstärke, ε die zwischen fester Wand und bewegter Lösung herrschende Spannungsdifferenz, D die Dielektrizitätskon-

[1]) Früher hat man die Bezeichnungen Elektroosmose und Kataphorese beliebig für beide Erscheinungsarten gebraucht. Es ist aber zweckmäßig, sie auch in der Bezeichnung zu unterscheiden. Der Name Kataphorese deutet auf ein vornehmlich nach der Kathode gerichtetes Uebertragen; man ersetzt ihn darum besser durch Elektrophorese.

[2]) Ann. Phys. [3] 7, 337 (1877). Vgl. auch J. PERRIN, Jour. Chim. Phys. 2, 601 (1904) u. M. VON SMOLUCHOWSKI, Graetz' Handbuch II, S. 379 ff.

[3]) H. FREUNDLICH u. P. RONA, Ber. d. Berl. Akad. 1920, 397.

stante, ψ die innere Reibung und $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit. Ist W der der Fortbewegung der Volumeneinheit der Flüssigkeit im Gefäß sich entgegenstellende Reibungswiderstand, so ist der zur Bewegung von V erforderliche hydrostatische Druck $P = W.V$. Der hydrostatische Druck, welcher der elektroosmotischen Wirkung das Gleichgewicht hält, ist also

$$P = \frac{\varepsilon \cdot J \cdot D \cdot W}{4\pi \psi \varkappa}$$

Da für zylindrische Kapillaren vom Radius r und der Länge l gilt $W = \frac{8\psi l}{r^4 \pi}$, und $\frac{J \cdot l}{\varkappa \cdot r^2 \pi}$ gleich dem zwischen den Enden der Kapillaren herrschenden Spannungsabfall E ist, so wird für solche Kapillaren:

$$P = \frac{2\varepsilon \cdot E \cdot D}{\pi \cdot r^2}.$$

Die oben angegebenen empirisch abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten sind, wie man leicht sieht, hierin enthalten.

Die Geschwindigkeit v_1, mit welcher die Elektrophorese suspendierte Teilchen in einer Flüssigkeit bewegt, ergibt sich theoretisch zu

$$v_1 = \frac{\varepsilon \cdot H \cdot D}{4\varkappa\psi},$$

wobei ε, D und ψ die oben angenommene Bedeutung haben und H das Spannungsgefälle über 1 cm der Strombahn bezeichnet. Um also durch Elektroosmose möglichst starke räumliche Verschiebungen suspendierter Stoffe in einem gegebenen Medium hervorzubringen, wird man H tunlichst erhöhen, der stromleitenden Flüssigkeit also einen hohen spezifischen Widerstand zu erteilen haben. Man wird hier also gerade das Entgegengesetzte wie bei elektrolytischen Wirkungen anzustreben haben, wo man lediglich den Spannungsabfall an den Elektroden ausnutzen will, denjenigen z w i s c h e n ihnen aber möglichst zu vermindern strebt.

In der für v_1 gegebenen Formel kommt die Natur und Größe der suspendierten Teilchen nicht vor. Daraus folgt, daß, so lange ε den gleichen Wert behält, die elektrophoretische Geschwindigkeit suspendierter Teilchen von ihrer Natur und ihrer Größe nicht beeinflußt wird. Für eine Anzahl feiner Suspensionen hat sich das auch bestätigt, indem für Gold, Platin und Quarz u. a. in Wasser für ein Spannungsgefälle von 1 Volt/1 cm Werte von 20 bis $50 \cdot 10^{-5}$ cm/Sek. beobachtet wurden, wobei ε sich zwischen 0,03 und 0,06 Volt bewegte.[1]) Sehr bemerkenswert ist, daß diese Beweglichkeit von gleicher Größenordnung wie die der meisten Ionen ist.[2]) Das hängt, wie v. HEVESY[3]) wahrscheinlich gemacht hat, damit zusammen, daß bei jeder Art von Elektrizitätsbewegung in einer Flüssigkeit die elektrisch erregten Teilchen auf das gleiche Potential, im Höchstfall 0,07 Volt, zu gelangen suchen, einen Wert, der für Suspensionen auch als höchster bisher beobachtet worden ist.[4]) Bei den Ionen dürfte es die Einstellung auf den geeigneten Ionenradius sein, durch welche sie dieses Höchstpotential anstreben, indem sie, wie wir oben sahen, falls sie nicht von vornherein groß genug sind, durch Heranziehung von Wasser die erforderliche Oberflächenvergrößerung herbeiführen.

---

[1]) W. R. WHITNEY u. J. C. BLAKE, Jour. Am. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904).
[2]) M. VON SMOLUCHOWSKI, a. a. O. S. 383.
[3]) Kolloid-Zeitschr. **21**, 129 (1917).
[4]) R. ELLIS, Z. phys. Ch. **78**, 348 (1911); vgl. auch E. DORN, Ann. Phys. [3], 9, 513; **10**, 46 (1880).

Wenn somit eine nicht leitende Flüssigkeit durch eine gewisse Menge in ihr suspendierter und in ihr nicht löslicher Teilchen, z. B. Nitrobenzol durch Quarzpulver,[1]) ebenso ein Leitvermögen gewinnt wie durch Auflösung von Ionen, so dürfen wir darum die großen Unterschiede zwischen beiden Formen der Elektrizitätsübertragung nicht übersehen. Für die elekolytische Stromleitung werden beim Lösungsvorgange die in dem sich lösenden Salze vorgebildeten Ionen durch das Dazwischentreten von Wassermolekeln frei und gelangen, je nach der Lösungskonzentration in beliebige, im Verhältnis zu ihrem Durchmesser meist beträchtliche, für ihren Bestand aber nicht wesentliche Entfernung voneinander; die Gegeneinanderbewegung dieser von der gelösten Substanz herrührenden Massenteilchen unter einem elektrischen Spannungsgefälle ergibt den Stromdurchtritt. Für die elektrophoretische Stromleitung entstehen aus den nicht in chemischer Wechselbeziehung stehenden Teilchen einerseits des suspendierten Stoffes und der an ihm haftenden Flüssigkeitshaut und andererseits des suspendierenden Mittels lediglich durch äußere Berührung in einer Grenzfläche elektrisch entgegengesetzt sich ladende Teile in engster, räumlicher Nachbarschaft und bilden einen Kondensator, dessen Belegungsabstand, etwa $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm[1]), den molekularen Abmessungen, die die Größenordnung 10^{-8} haben, nahesteht. In der Gegeneinanderverschiebung von festem, ungelöstem Stoff und von Flüssigkeit besteht hier der Stromdurchtritt. Bei der Elektroosmose geht diese Gegeneinanderverschiebung in eine, nur die Flüssigkeit ergreifende einseitige Verschiebung über; im System Tondiaphragma — Wasser besorgt das Wasser allein den Stromtransport; ein ähnlicher Fall würde bei der elektrolytischen Stromleitung dann eintreten, wenn das Anion völlig ruhte, und nur das Kotion wanderte, also die Ueberführungszahl 1 hätte. Gemäß den erwähnten Unterschieden ist auch nach obiger Formel v_1 von der Dielektrizitätskonstante des Mediums mitbestimmt, während diese in der für die Ionenbeweglichkeit maßgebenden Stokesschen Formel (S. 109) nicht vorkommt; für das Ionengleichgewicht bestimmt sie nur sein Zustandekommen, nicht aber die in ihm vorgehenden räumlichen Verschiebungen der Ionen selbst.

Die oben dargelegten Unterschiede bedingen weiter Folgendes: in den Ionen ist immer ein Elektron an die Masse eines chemischen Aequivalents gebunden, und diese Masse wird an den Elektroden mittels der Neutralisation des Elektrons abgeschieden. Bei der Elektrophorese oder Elektroosmose ist aber das Aequivalentgewicht der an der Doppelschicht beteiligten Stoffe ohne Bedeutung, dagegen die Größe der Berührungsfläche für die Beziehung der Ladungseinheit zu der sie tragenden Masse ausschlaggebend. Genaueres über diese Beziehungen wissen wir nicht;[2]) allem Anschein nach ist in diesen Doppelschichten eine ungleich größere Masse der Träger der Ladungseinheit als bei den Ionen: die von einer bestimmten Strommenge bei der Elektroosmose durch ein Tondiaphragma getriebenen Wassermengen sind das Mehrhundertfache, bei der Elektrophorese die aus breiigen, d. h. durch eine sehr große Oberfläche der darin enthaltenen festen Körper ausgezeichneten, Massen ausgetriebenen Wassermengen sogar das Mehrtausendfache derjenigen Wassermenge, welche von der gleichen Strommenge elektrolytisch zerlegt wird.

Ein dem zweiten Faradayschen Gesetze entsprechendes Gesetz für die Elektroosmose und Katapharese kennen wir alo noch nicht. Dagegen wissen wir aus obiger Formel für V, daß unter sonst gleichen Umständen die vom Strome in der Zeiteinheit durch ein Diaphragma getriebenen Flüssigkeitsmengen der Stromstärke proportional sind, natürlich nur dann, wenn die Anfangsbedingungen be-

---

[1]) J. Stock, nach M. von Smoluchowski, a. a. O. S. 386 u. 398.

[2]) G. von Hevesy, a. a. O., hat die Beziehung der Elektronenzahl zum Radius der suspendierten Teilchen rechnerisch verfolgt; für die Frage der Beziehung der Elektronenzahl zur Masse der Teilchen ist damit aber wohl noch kein sicherer Aufschluß gegeben.

stehen bleiben, so z. B. bei einem Tondiaphragma in verdünnter, wässeriger Lösung, wenn im Anodenraum für Zufuhr, im Kathodenraum für Abfluß in dem Maße gesorgt wird, wie die Flüssigkeitsbewegung durch den Strom vor sich geht. Für die Elektroosmose haben wir also ein Analogon zu dem ersten FARADAYschen Gesetze.

Die genaue Erforschung der Beziehungen der Strommenge zu der elektroosmotisch oder elektrophoretisch transportierten oder gar an den Elektroden entladenen Stoffmenge stößt auf große Schwierigkeiten. Denn sofern diese Vorgänge in Gegenwart von Elektrolyten vor sich gehen, also für wässerige Lösungen in allen praktisch in Betracht kommenden Fällen, werden sie von Elektrolyse begleitet sein, und der auf diese entfallende Stromanteil kann jenem nicht zugute kommen. Dieser Stromanteil ist aber vorläufig nicht zu bestimmen, da, wie wir noch sehen werden, der Bestand vieler Suspensionen gerade dadurch entscheidend beeinflußt wird, daß sie oberflächlich Ionen, zumal die des Wassers, adsorbiert enthalten. Werden diese an den Elektroden entladen, so werden sie sich wie elektrolytisch überführte Ionen verhalten, während die Suspensionen, die von ihnen aufgeschwemmt gehalten waren, an den Elektroden sich abscheiden, ohne daß aus der Menge der Elektrolysenprodukte ein auf diese Abscheidung entfallender Stromanteil erkennbar würde.

Wenn unter einem von außen angelegten Potentialgefälle eine Gegeneinanderbewegung der Teile eines heterogenen Systems stattfindet, so muß anderseits ihre von außen bewirkte Gegeneinanderbewegung ein Potentialgefälle hervorbringen. Läßt man eine wässerige Lösung unter einem hydrostatischen Drucke sich z. B. durch ein Tondiaphragma hindurch bewegen, so werden dauernd am Ton positiv sich ladende Teilchen unter dem Druck des Wassers fortgeführt; verbindet man jetzt die beiden Seiten des Diaphragmas durch einen Schließungsdraht, so muß in diesem ein Strom von der Ausflußseite des Wassers nach der Eintrittsseite fließen. Diese Diaphragmenströme oder Strömungsströme hat schon QUINCKE beobachtet.[1]) Auch für sie gelten die oben angegebenen Gesetze, d. h. die EMK der Diaphragmenströme ist proportional dem die Wasserbewegung beherrschenden Drucke, und steigt, wenn der Radius der Porenkanäle kleiner, die das Diaphragma bildende Substanz immer feiner verteilt wird. Den Diaphragmenströmen analog sind Ströme, welche dadurch entstehen, daß man eine feine Suspension unter der Schwere durch eine Flüssigkeit, z. B. Sand durch eine mit Wasser gefüllte Röhre, niedersinken läßt. Laden sich hier die Sandteilchen negativ, so nehmen sie negative Ladungen mit sich und lassen im Wasser, von dem sie sich entfernen, positive zurück, der Strom wird also der Fallrichtung des Sandes entgegenfließen, wie es vorliegenden Beobachtungen entspricht.[2])

Erlaubt also die Theorie, die Erscheinungen befriedigend zu überblicken, so gibt sie doch keine Auskunft auf die Frage, woher der hier angenommene elektrische Gegensatz an der Grenze eines heterogenen Systems, die Potentialdifferenz ε in obigen Formeln, stammt. Als eine hierbei hervortretende Gesetzmäßigkeit hat A. COEHN[3]) empirisch festgestellt, daß bei Berührung reiner Lösungsmittel mit festen Körpern sich stets die Stoffe mit der höheren Dielektrizitätskonstante positiv laden. Da diese beim Wasser besonders groß ist, so nehmen in ihm feste Stoffe im allgemeinen negative Ladungen an.

Der Betrag der erreichbaren Potentialdifferenz scheint aber überall da, wo er störungsfrei ermittelt werden konnte, der gleiche zu sein; die Dielektrizitäts-

---

[1]) Ann. Phys. [2] **107**, 1 (1859); **110**, 38 (1860). Ein Verfahren zur Messung ihrer EMK s. A. COEHN, Z. Elektroch. **16**, 586 (1910).

[2]) E. DORN, Ann. Phys. [3] **10**, 70 (1880); J. BILLITER, Ann. Phys. [4] **11**, 921, 937 (1903).

[3]) Ann. Phys. [3] **64**, 217 (1898); vgl. auch ebenda **66**, 1191 (1898) und A. HEYDWEILLER, ebenda **66**, 535; ferner G. BREDIG, Z. Elektroch. **9**, 739 (1903); P. WALDEN, ebenda **27**, 36 (1921).

konstante D bestimmt dann nur den Betrag der Ladung z. B. im Sinne der für einen Kugelkondensator geltenden Formel

$$\varepsilon = \frac{e \cdot (r_2 - r_1)}{D \cdot r_1 \cdot r_2},$$

wo e die Ladung, r_1 der Radius eines festen suspendierten Teilchens und r_2 die Entfernung der in der Flüssigkeit gelegenen Doppelschichtbelegung vom Mittelpunkt des suspendierten Teilchens, $r_2 - r_1$ also der Abstand der Kondensatorbelegungen ist.[1])

Der Höchstwert der Potentialdifferenz gilt aber nur für hochreine Flüssigkeiten in Berührung mit Stoffen, die keine merklichen Stoffmengen an sie abgeben. Sobald aber die Flüssigkeiten Elektrolyte enthalten, werden diese Potentialwerte in mehr oder weiger starkem Maße verändert, und die Erscheinungen nehmen sehr mannigfache Gestalt an, unter Umständen so weit, daß sogar die Richtung der auftretenden EMK sich umkehrt. Auch hier haben sich wichtige Gesetzmäßigkeiten auffinden lassen.

Für wäserige Lösungen, welche durch ein Diaphragma hindurchtreten, hat J. PERRIN[2]) festgestellt, daß Stärke und Richtung der Elektroosmose besonders stark von kleinen Konzentrationen einwertiger Säuren oder Basen beeinflußt werden. Lädt sich das Diaphragma negativ, wie solche aus Ton, Naphthalin u. a., so wächst die unter sonst gleichen Umständen vom Strome überführte Flüssigkeitsmenge, wenn dem Wasser kleine Alkalimengen zugefügt werden; etwas höhere Alkalikonzentrationen vermehren diese Wirkung nur noch wenig. Erhält hingegen das Wasser kleine Säurezusätze, so geht die überführte Wassermenge bald auf den Betrag Null herab, die Strömungsrichtung, also auch der Ladungssinn des Diaphragmas, kehrt sich um, und die durchfließende Flüssigkeitsmenge steigt bei weiterem Säurezusatz wieder an, und zwar anfangs rasch, bald aber wieder nur ganz langsam. Ist das Diaphragma positiv, z. B. eine Schicht des unlöslichen violetten Chromchlorids, so vertauschen Alkali und Säure die Rolle. Der Umkehrpunkt der Stromrichtung liegt nicht etwa bei ganz neutraler Reaktion, sondern bei wechselnden $H^{\cdot}$-, bzw. OH'-Konzentrationen, die zwar klein, aber stets erheblich größer sind als im Wasser. Man kann sich diese Wirkung der Ionen des Wassers so vorstellen, daß sie die zwischen der am festen Körper haftenden Schicht und dem angrenzenden Wasser sich ausbildende Höchstspannung von 0,07 Volt je nach ihrer Konzentration mehr oder weniger weit entladen. Sehr deutlich tritt dies in den Versuchen von R. ELLIS[3]) hervor, bei welchen feine Suspensionen von Tröpfchen eines hochsäurefreien Oeles in ihrer Potentialdifferenz gegen verdünnte Natronlauge und Salzsäure untersucht wurden. Diese lag in 0,001 bis 0,002-normaler $NaOH$ bei 0,07 Volt; stärkere $NaOH$ erniedrigte sie, so daß sie in 0,05-n-$NaOH$ nur noch 0,02 Volt betrug. Noch stärker tritt dies in saurer Lösung ein, wo sie in 0,1-n-HCl auf Null herabging. In der allgemeinen Richtung bestätigten diese Ergebnisse die PEERRIN schen; daß beide nicht vollkommen sich decken, braucht kein Widerspruch zu sein, sondern kann auf der Wirkung der verschiedenen, mit Wasser in Berührung gebrachten Stoffe beruhen.

Auch Salze üben auf die Potentialdifferenz zwischen Wasser und einer festen Wand eine entladende Wirkung aus, die freilich meist schwächer ist als die der $H^{\cdot}$ und OH'. Sie wurden außer von PERRIN besonders auch von G. v. ELISSAFOFF[4]) untersucht, von letzterem durch Vergleich der Verschiebungen, welche in Glas-

---

[1]) M. VON SMOLUCHOWSKI a. a. O. S. 402—404 zu den Versuchen von A. COEHN u. U. RAYDT, Ann. Phys. [4] **30**, 777 (1909); vgl. auch G. VON HEVESY, Kolloid Z. **21**, 131 (1917).

[2]) Journ. Chim. Phys. **2**, 601 (1904); **3**, 50 (1905).

[3]) Z. phys. Ch. **78**, 321 (1911).

[4]) Z. phys. Ch. **79**, 385 (1912).

oder Quarzkapillaren verschiedene Elektrolytlösungen unter einem Potentialgefälle erfahren. Hierbei trat die wichtige Tatsache hervor, daß die Salze in gegebener Konzentration ihre entladende Wirkung um so stärker ausüben, je höher die Wertigkeit der wirksamen Ionen ist; diese sind gegenüber positiv geladenem Diaphragma die Anionen, gegenüber negativ geladenem die Kationen. So wird ein positives Diaphragma durch 0,0005 Mol K_3FeCy_6 weit stärker entladen als durch 0,1 Mol KBr, ein negatives durch 0,002 Mol $Ba(NO_3)_2$ etwa so stark wie durch 0,1 Mol $NaBr$, aber schwächer als durch 0,0002 Mol $La(NO_3)_3$. In welchem Maße hierbei die verschiedenen Ionenarten als „wirksam" bezeichnet werden können, lehrt die Tatsache, daß es z. B. gegenüber positiven festen Wänden, an denen also die Anionen die wirksamen sind, gleichgültig ist, ob SO_4'' an das einwertige $K^{\cdot}$ oder an das dreiwertige $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ gebunden ist. Wie ausschlaggebend andererseits die Wertigkeit ist, lehrt der Umstand, daß das dreiwertige Kation $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ auf negative Teilchen etwa gleich stark entladend wirkt wie die dreiwertigen Anionen PO_4''' oder $FeCy_6'''$ auf positive Teilchen. Daneben ist aber die besondere Natur der einzelnen Ionen keineswegs ganz wirkungslos. Das tritt besonders in dem Umstande hervor, daß die Kationen von Schwermetallsalzen oder von hochmolekularen organischen Basen viel stärker wirken als lediglich ihrer Wertigkeit entspräche.

In ganz entsprechender Weise wird, wie Graf SCHWERIN[1]) gefunden hat, auch die EMK von Diaphragmenströmen, deren Auftreten er als Antiosmose bezeichnet hat, durch kleine OH'-Konzentrationen erhöht, durch kleine $H^{\cdot}$-Konzentrationen herabgesetzt, wenn das Diaphragma sich negativ lädt, während bei elektropositiven Diaphragmen die umgekehrte Wirkung der OH' und $H^{\cdot}$ eintritt. Indem die günstigen Zusätze auch die Leitfähigkeit der im Diaphragma wirksamen Flüssigkeitsschicht steigern, vermehren sie auch die von der durch sie gesteigerten EMK zu liefernden Stromstärke; eine Schicht feingepulverten Quarzes von 6,5 mm Dicke und 2 qdm Durchmesser kann z. B. beim Durchpumpen pyridinhaltigen Wassers bei 10 Atmosphären Druck 4,0 Volt und 0,01 Ampere liefern.

Für das Auftreten elektroosmotischer Flüssigkeitsbewegung ist es gleichgültig, ob das dazu erforderliche Spannungsgefälle von außen angelegt oder durch irgendwelche Eigenwirkungen zwischen einer Membran und den sie bespülenden Lösungen hervorgerufen wird. Da, wie wir sahen, feste Stoffe gegen Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration sich auf ungleiche Potentiale aufladen können, werden Membranen, deren beide Seiten von Lösungen des gleichen Elektrolyten aber mit verschiedener Konzentration bespült werden, zwischen beiden Seiten einen elektrischen Spannungsunterschied annehmen können; hierüber kann sich noch die Potentialdifferenz lagern, die, wie weiter unten noch gezeigt werden wird, stets — auch ohne Vorhandensein eines Diaphragmas — an der Grenzfläche verschieden konzentrierter Elektrolytlösungen sich einstellt.[2]) Die auf solche Weise entstehenden EMKK können eine elektroosmotische Flüssigkeitsbewegung durch Membranen hervorrufen, wenn diese auch für den gelösten Stoff nicht undurchlässig, also nicht streng halbdurchlässig sind. Immerhin kann sich auch an solchen Membranen noch der osmotische Druck bemerkbar machen, der stets eine Flüssigkeitsbewegung von der verdünnteren nach der konzentrierteren Lösung veranlaßt. Es wird auf die Richtung und Stärke der elektroosmotischen Flüssigkeitsbewegung ankommen, ob sie die rein osmotische unterstützt oder abschwächt, oder ob sie schließlich zu einer ihr entgegengerichteten Strömung führt. Dadurch dürften sich Erscheinungen wie die folgenden[3]) erklären: Bringt man in einem mit einer Kollodiummembran

---

[1]) D.R.P. 228117.

[2]) P. GIRARD, Compt. rend. **146**, 927 (1908); **148**, 1047, 1186 (1909); F. G. DONNAN, Z. Elektroch. **17**, 572, (1911); F. G. DONNAN u. G. M. GREEN, Chem. Zentralbl. **1914**, II, 1181.

[3]) J. LOEB, Proc. Nat. Academy of Science of America **5**, 440 (1919).

nach unten abgeschlossenen, oben mit Steigrohr versehenen Gefäße eine Salzlösung in reines Wasser, so steigt in den ersten 10 bis 20 Minuten die Flüssigkeit dort an, und zwar in immer stärkerem Maße, wenn die Konzentration der Salzlösung (z. B. von Na-oxalat) von $^1/_{8192}$-molar auf $^1/_{256}$-molar erhöht wird; dann aber nimmt die Steighöhe wieder ab, bis $^1/_{16}$—$^1/_8$-molar, um dann mit steigender Konzentration regelmäßig wieder zu steigen. Die anfänglichen Einflüsse dürften auf den erwähnten elektrostatischen Wirkungen, die unter $^1/_8$-molarer Konzentration einsetzenden auf dem normalen osmotischen Drucke beruhen. Wird andererseits in Lösungen von Säuren mit mehrwertigem Anion oder von Basen mit mehrwertigem Kation ein mit reinem Wasser gefülltes, mit Kollodiummembran oder Schweinsblase abgeschlossenes Gefäß gebracht, so tritt — und zwar in $^1/_{256}$- bis $^1/_8$-molarer Lösung und mit zunehmender Konzentration immer stärker — eine Flüssigkeitsbewegung ein von der Lösung nach dem Wasser, also dem osmotischen Drucke entgegen: negative Osmose.[1]) Daß diese Erscheinungen mit den elektroosmotischen in engstem Zusammenhange stehen, ergibt sich daraus, daß sie, wie diese, besonders in hohen Verdünnungen der Elektrolyte sich zeigen, daß bei gewissen Konzentrationen Höchstwirkungen hervortreten, und daß sie von der Wertigkeit der Ionen stark beeinflußt werden. Für das Zustandekommen der treibenden elektromotorischen Kräfte darf man wohl den Umstand verantwortlich machen, daß sich auf der anfangs von reinem Wasser bespülten Seite der Membran sehr bald eine kleine Konzentration des auf der anderen Seite befindlichen Elektrolyten einstellen muß; die vom osmotischen Drucke veranlaßte Flüssigkeitsströmung dürfte wohl erst bei stärkeren Konzentrationsunterschieden groß genug sein, um an sich schon die EMK eines Diaphragmenstromes von merklichem Betrage hervorzurufen. Im einzelnen aber ist die Analyse dieser Erscheinungen unter den hier angedeuteten Gesichtpunkten noch nicht durchgeführt.[2])

Für die Deutung dieser in so mannigfacher Art sich äußernden Einflüsse der Ionen auf die Erscheinungen der Elektroosmose und der Elektrophorese hat sich eine von H. Freundlich[3]) herrührende Auffassung als recht nützlich erwiesen. An der Grenzfläche zwischen festen Stoffen und einer Phase von veränderlicher Konzentration (Gas oder Lösung), d. h. also in der dicht am festen Stoffe anliegenden Flüssigkeitsschicht, treten erfahrungsgemäß Konzentrationsveränderungen ein, die fast regelmäßig in dem Sinne vor sich gehen, daß die Stoffe von veränderlicher Konzentration in dieser dünnen Flüssigkeitsschicht ihre Konzentration steigern. Man sagt, sie werden von den festen Stoffen adsorbiert. Zahlreiche Experimentaluntersuchungen haben gelehrt, daß dieser Vorgang durch das Gesetz[4])

$$\frac{x}{m} = a \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

beherrscht wird. Hierin bedeutet x die von der Menge m des adsorbierenden Mittels aus der Phase veränderlicher Konzentration adsorbierte Substanzmenge.

---

[1]) Th. Graham, Ann. Chim. Phys. (3), **45**, 1 (1855); G. Flusin, Ann. Chim. Phys. (8), **13**, 480 (1908).

[2]) Die Untersuchungen von J. Loeb (Chem. Z. 1920, III, **26**, 610) und noch mehr die von F. E. Bartell u. O. E. Madison (Jour. Phys. Chem. **24**, 444 [1920]) gehen aber schon in dieser Richtung.

[3]) Kapillarchemie u. Z. phys. Ch. **79**, 407 (1912).

[4]) Dieses Gesetz ist empirisch gefunden und entbehrt noch der theoretischen Ableitung (R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., S. 91). Die in der zweiten Auflage dieses Buches gegebene theoretische Begründung folgte einer Ueberlegung von H. Freundlich, die auf einer von J. W. Gibbs thermodynamisch entwickelten Beziehung der Aenderung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit der der Konzentration einer sie berührenden Lösung fußte. Letztere Beziehung hat aber der experimentellen Prüfung nicht Stich gehalten.

c die Konzentration dieser Phase, und *a* und *n* sind Konstanten. In zahlreichen Fällen[1]) hat sich hierbei an Blutkohle, Baumwolle, Kieselguhr usf. als adsorbierenden Stoffen in diesem Adsorptionsgesetz $n > 1$ und nur innerhalb mäßiger Grenzen etwa zwischen 2 und 9 schwankend, gezeigt; die für gegebenes *m* die Beziehungen von *x* und *c* darstellenden Kurven entfernen sich rasch von der *c*-Achse und verlaufen stark konkav gegen diese gekrümmt, d. h. für die kleinsten Konzentrationen des gelösten Stoffes ist die Adsorption verhältnismäßig besonders stark. Die Konstante *a* enthält die subjektiven Einflüsse des adsorbierenden und adsorbierten Stoffes, und ist besonders groß für adsorbierte Stoffe mit hohem Molekulargewicht, worauf z. B. die reinigende Wirkung der Tierkohle auf Lösungen beruht, welche durch hochkomplexe Verbindungen verunreinigt sind. Sind mehrere adsorbierbare Stoffe gleichzeitig vorhanden, so wird jeder von ihnen adsorbiert, doch so, daß die adsorbierte Menge des einen nicht unbeeinflußt bleibt durch den anderen.

Auch Elektrolyte unterliegen der Adsorption.[2]) Ihre Ionen verhalten sich wie selbständige Molekeln. Die einzelnen Ionen werden also jedes seine besondere Adsorbierbarkeit haben gegenüber bestimmten festen Stoffen. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß an festen Körpern von stark entwickelter Oberfläche, z. B. an Kohle oder Fasern, unter den Salzen gerade die der höherwertigen Leichtmetalle, oder der Schwermetalle oder hochmolekularer Basen besonders stark adsorbiert werden, d. h. schon für kleine Werte von *c* die Beträge von *x* beträchtlich sind, die Adsorptionskurve steil von der *c*-Achse aus aufsteigt. Diese Erscheinungen laufen also der durch die gleichen Salze hervorgebrachten Beeinflussung der Elektroosmose ganz parallel. Es ist darum höchst wahrscheinlich, daß die Wirkungen der Elektrolyte auf die Elektroosmose mit ihrer Adsorbierbarkeit zusammenhängen. Lüde sich etwa die einem festen Körper unmittelbar anhaftende Wasserschicht gegenüber dem angrenzenden Wasser negativ, aus Gründen, die uns zurzeit noch nicht bekannt sind, und würde der feste Stoff, wenn im Wasser Salze gelöst würden, ganz besonders deren Kationen adsorbieren, so müssen deren positive Ladungen die negativen in der dicht an den festen Stoff grenzenden Wasserschicht schwächen, wie es ja tatsächlich der Fall ist. Die zu den Kationen gehörenden Anionen, deren Adsorption eine geringere ist, werden die Ladungen der benachbarten Wasserschichten entsprechend schwächen, das Salz also im ganzen die elektroosmotische Spannung zwischen dem festen Stoff und der ihn umkleidender Flüssigkeitshaut gegenüber der daran angrenzenden Flüssigkeit vermindern. Je leichter adsorbierbar ein Ion ist, bei um so kleinerer Lösungskonzentration kann die eine bestimmte Zahl von Ladungen tragende Menge jenes Jons dicht am festen Stoff aufgenommen werden. Da höherwertige Ionen, wie bemerkt, sich als besonders leicht adsorbierbar erwiesen haben, wird hier die einer bestimmten Ladungsmenge entsprechende Zahl von adsorbierten Molekeln nach dem Adsorptionsgesetz von besonders kleiner Lösungskonzentration schon geliefert werden. Mit solcher, freilich erst im Anfange ihrer Entwicklung stehenden Betrachtungsweise läßt sich der Einfluß der Elektrolyte auf die elektroosmotische Spannungsdifferenz wenigstens in seinen Grundzügen übersehen. Diese Betrachtungsweise ist aber auch für das Verständnis des elektrochemischen Verhaltens kolloider Lösungen von großer Wichtigkeit.

---

[1]) H. Freundlich, Z. phys. Ch. **57**, 385 (1907); H. Freundlich und H. Losev, ebenda **59**, 284 (1907); auch Kapillarchemie, S. 143ff.

[2]) J. N. van Bemmelen, Jour. prakt. Ch. **23**, 324 u. 379 (1881); Z. anorg. Ch. **23**, 111 u. 321 (1900); **36**, 380 (1903); Z. phys. Ch. **18**, 331 (1895); C. Kellner, Ann. Phys. [3] **57**, 79 (1896); H. Lachs und L. Michaelis, Z. Elektroch. **17**, 1 u. 917 (1911).

2. Das Verhalten kolloider Lösungen zum elektrischen Strome[1]).

Viele Stoffe, welche durch sehr hohe Schwerlöslichkeit in Wasser und anderen Lösungsmitteln ausgezeichnet sind, können in diesen Medien in so feiner Verteilung gewonnen werden, daß sie unter dem Einfluß der Schwere sich nicht absetzen, und vielfach für kürzere oder längere Zeit mit dem Lösungsmittel Systeme bilden, welche für unser Auge, ja oft sogar für das Mikroskop als völlig homogen, ganz wie gewöhnliche Lösungen erscheinen. Derartige scheinbare Lösungen sind von GRAHAM als kolloide Lösungen bezeichnet worden, oder als Sole; je nach dem Medium, in dem die Erscheinungen auftreten, unterschied er Hydrosole, Alkosole usf. Die aus dem Solzustande unter Umständen sich abscheidenden Stoffe nannte GRAHAM Gele, insbesondere Hydrogele, Alkogele usf. Neuerdings bezeichnet man nach Wo. OSTWALD die Sole auch als disperse Systeme und nennt die im Dispersionsmittel fein verteilten Stoffe die disperse Phase.

Ist diese disperse Phase, wie wir es eben dachten, im Dispersionsmittel praktisch unlöslich, und scheidet sie sich daraus unter gegebenen Umständen als pulveriges oder flockiges Gel ab, so spricht man von Suspensionskolloiden und unterscheidet diese von Emulsionskolloiden, deren disperse Phase als flüssigkeitsdurchsetzte Aggregate anzusehen und auch oft im Dispersionsmittel nicht schlechterdings unlöslich ist. Diese Unterscheidung ist freilich keine strenge, aber doch vielfach nützlich.

Als Suspensionskolloide können in Wasser edle Metalle, wie Gold, Platin, Silber, Nichtmetalle, wie Schwefel, Selen, Tellur, schwerlösliche Metalloxyde bzw. Hydroxyde, wie Eisen-, Aluminium-, Chrom-, Zinn-, Zirkonhydroxyd, Metallsulfide, wie Arsen-, Antimon-, Nickelsulfid, und viele andere ähnlich schwer löslichen Körper auftreten. Der allgemein hierzu führende Weg ist der, diese Stoffe in sehr verdünnten, elektrolytarmen Lösungen ihrer Ionen sich bilden zu lassen.

Man kann sie aber auch durch bloßes kräftiges und andauerndes Zerreiben herstellen; so lassen sich Vanadinpenoxyd, Wolframsäure, Quarz, Antimon, Silicium in haltbare kolloide Lösungen überführen.[2]) In gleicher Richtung wirkt elektrische Verstäubung von Metallen und Nichtmetallen unter Wasser;[3]) läßt man z. B. einen elektrischen Lichtbogen von 30 Volt zwischen Drähten von Platin oder Gold unter Wasser überschlagen, so erhält man kolloide Lösungen dieser Metalle.

Solche dispersen Systeme kann man mit verfeinerten optischen Hilfsmitteln als inhomogen erkennen. Das Mikroskop läßt Teilchen, deren Durchmesser unter etwa 200 $\mu\mu$ ($1 \mu\mu = 10^{-6}$ mm) herabgeht, nicht mehr erkennen. Dagegen hat das von R. ZSIGMONDY und H. SIEDENTOPF[4]) hergerichtete Ultramikroskop diese Grenze bis auf etwa 6 $\mu\mu$ herabgedrückt und damit die meisten kolloiden Lösungen

---

[1]) Literatur über Kolloide siehe: Handbuch der angew. physikal. Chemie: A. MÜLLER, Allgemeine Chemie der Kolloide; ferner A. LOTTERMOSER, Anorganische Kolloide, Stuttgart, bei Encke; R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 2. Aufl., Leipzig 1918 bei Otto Spamer; Wo. OSTWALD, Grundriß der Kolloidchemie, 3. Aufl., Dresden und Leipzig 1912, bei Th. Steinkopf; TH. SVEDBERG, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, 1909, ebenda; K. ARNDT, Die Bedeutung der Kolloide für die Technik, 3. Aufl., 1920, ebenda; H. FREUNDLICH, Kapillarchemie von S. 291 ab; vgl. auch die Referate von A. LOTTERMOSER, Z. Elektroch. **14**, 634; **15**, 357; **17**, 295; **18**, 962; **19**, 16, 449, 889. — Die folgenden Ausführungen lehnen sich an die FREUNDLICHschen Auffassungen an, welche diejenigen früherer Bearbeiter dieses Gebietes (BREDIG, BILLITER, BILTZ, HARDY, LOTTERMOSER u. a.) sehr glücklich zusammenfassen und weiterführen.

[2]) G. WEGELIN, Kolloid-Z. **14**, 65 (1914). Ueber eine Vorrichtung, um derartige Verteilungszustände in technischem Maße herbeizuführen, s. B. BLOCK, Z. angew. Ch. 1921, 25.

[3]) G. BREDIG, Z. Elektroch. **4**, 514 (1898); Anorganische Fermente, Leipzig bei Engelmann, S. 24 ff. E. MÜLLER, Z. Elektroch. **11**, 521 (1906); Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 3779 (1905).

[4]) Z. Elektroch. **8**, 685 (1902); Ann. Phys. [4], **10**, 1 (1903); Verhdlg. d. D. phys. Ges. **12**, 6 (1910).

als feinste, dieser unteren Grenze der Teilchengröße meist nahekommender Suspensionen dem Auge vorgeführt. Solche Teilchen, welche nur noch mit dem Ultramikroskop erkennbar sind, bezeichnet man als Submikronen. Freilich haben einige Sole, z. B. mit besonderer Sorgfalt hergestellte von Gold oder Eisenhydroxyd, sich auch unter dem Ultramikroskop nicht als inhomogen erwiesen. In ihnen sind also nur Teilchen suspendiert (Amikronen), die linear kleiner als 6 $\mu\mu$ sind und damit den molekularen Abmessungen, 0,1 bis 1,0 $\mu\mu$, schon nahekommen. Teilchen von letzterer Größe haben wir in den eigentlichen Lösungen anzunehmen. In bezug auf den Zerteilungsgrad des Stoffes haben wir also wohl stetige Uebergänge von den wahren Lösungen zu denen der Suspensionskolloide. Auch diese gehen stetig über in die für unser Auge als inhomogen erkennbaren Trübungen, wie sie etwa die milchigen, sich nicht absetzenden Aufschwemmungen der Silberhalogenide, von Quarz, Ton, den Fetttröpfchen in der Milch und vielen anderen Stoffe bilden; deren Teilchengröße ist etwa von der Größenordnung 100 $\mu\mu$; sie müssen aber, trotz ihrer dem Auge schon erkennbaren Inhomogenität, doch klar erscheinenden Solen an die Seite gestellt werden, da sie in ihren sonstigen Eigenschaften, z. B. dem Mangel der Absetzbarkeit unter dem Einfluß der Schwere, ihnen völlig entsprechen. Sie bilden den wiederum stetigen Uebergang zu den groben, absitzenden Suspensionen.

Der große Abstand in der Teilchengröße zwischen den wahren und den kolloiden Lösungen bedingt es, daß in jenen die Teilchen eine ungleich größere Beweglichkeit haben als in diesen, und demgemäß kolloide Lösungen, zufolge der sehr verminderten Eigenenergie ihren Teilchen, auch einen weit kleineren osmotischen Druck, eine bei Suspensionskolloiden kaum wahrnehmbare Gefrierpunktserniedrigung, also auch ein sehr stark vermindertes Diffusionsvermögen besitzen. Auf Grund dieses Unterschiedes kann man Sole von ihnen beigemischten, in wahrer Lösung befindlichen, gewöhnlich als kristalloid bezeichneten Stoffen trennen und sie dadurch von solchen reinigen, zumal wenn man die Sole mit Membranen umgibt, deren Porengröße den Molekeln des Lösungsmittels und den in wahrer Lösung vorhandenen, nicht aber den kolloiden Teilchen den Durchtritt gestattet, also gewissermaßen ein Absieben der feinsten Teilchen von den gröberen ermöglicht. Das gewöhnliche Filtrierpapier wird dieser Aufgabe nicht gerecht, da es schon nicht absitzende Suspensionen glatt durchläßt; mit Pergamentpapier oder Kollodiummembranen ist aber das Ziel zu erreichen.

Bringt man z. B. ein Sol in einem unten mit solcher Membran abgeschlossenen Gefäß oder in einem Sack von Pergamentpapier oder einem Schlauch aus Kollodium in ein größeres Gefäß mit reinem Wasser, so diffundieren wirklich gelöste Stoffe durch diese Membranen hindurch in das Wasser, und man erreicht, wenn dieses öfter erneuert wird, eine Trennung des hinter der Membran zurückbleibenden Kolloids von diesen Stoffen. Dieses als Dialyse[1]) bezeichnete Verfahren

---

[1]) Zu eigenartigen Erscheinungen führt die Dialyse, wenn man ihr die Lösung eines Salzes unterwirft, das durch Hydrolyse in eine kolloide Basis und eine kristalloide Säure oder eine kristalloide Basis und eine kolloide Säure gespalten wird. Dann diffundiert nur das kristalloide Spaltungserzeugnis in das äußere Wasser. So kann man z. B. durch Dialyse einer Zirkonnitratlösung ein Sol des Zirkonhydroxyds darstellen, oder aus der Lösung des Na-salzes von Kongorot freies Natronhydrat in das äußere Wasser übertreten sehen. Auch die Salzsäure im Magen dürfte auf solche Weise sich bilden. Noch merkwürdigere Verhältnisse treten ein, wenn man im gedachten Falle an Stelle des äußeren Wassers Lösungen von Salzen anwendet, die keine merkliche Hydrolyse erleiden; das Ergebnis kann sich dann so gestalten, als ob bei der Diffusion durch die Membran von dieser gewisse Ionen vor anderen bevorzugt würden. Für die Deutung dieser Erscheinungen (vgl. z. B. P. GIRARD, Compt. rend. **150**, 1446 [1910], **151**, 99 [1910], **153**, 401 [1911], J. LOEB, Chem. Zentralbl. **1917**, I, 776, 777, 1005), die z. B. dahin führen, daß in den roten Blutkörperchen das Verhältnis von $K : Na = 10 : 1$, im umgebenden Serum aber $1 : 10$ ist, und die auch sonst vielfach physiologisch sehr wichtig sind, dürften die Untersuchungen von F. G. DONNAN (Z. Elektroch. **17**, 572 [1911], Jour. Chem. Soc. **99**, 1554 [1911] von grundlegender Bedeutung sein.

entspricht etwa dem, bei welchem man einen gröberen Niederschlag von löslichen Verunreinigungen durch Dekantieren reinigt, indem auch hier diese durch ihren osmotischen Druck in das über dem Niederschlage öfter erneuerte Wasser getrieben werden. Diese Trennung kann man auch hierbei sehr beschleunigen, wenn man das Verfahren in eine Filtration umwandelt. Als Filter dienen hierbei ganz dünne Kollodiummembranen,[1]) welche man z. B. durch eine durchlochte Glasplatte stützt. Bringt man auf solche Membran eine kolloide Lösung und erzeugt unter ihr das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe, während man von oben reines Lösungsmittel aufgibt,[2]) oder läßt man das Lösungsmittel unter Druck, z. B. dem seiner eigenen hohen Flüssigkeitssäule, von unten her durch eine mit der Membran nach oben abgeschlossene Kolloidlösung hindurchtreten,[3]) so kann man allmählich, ganz ähnlich wie beim Auswaschen eines Niederschlages auf einem Filter, die das Kolloid durchtränkende wahre Lösung entfernen und durch das reine Dispersionsmittel ersetzen. An Stelle des hierbei angewandten hydrostatischen Druckes kann man auch einen elektrischen Druck anwenden. Teilt man z. B. ein Gefäß durch zwei senkrecht angebrachte Diaphragmen in drei Teile, bringt die unreine kolloide Lösung in den mittleren Abteil und in die äußeren Räume Wasser und je eine Elektrode, so wird, wenn man zwischen den Elektroden ein geeignetes Spannungsgefälle erzeugt, durch Elektroosmose die das Kolloid durchtränkende Lösung in die äußeren Räume getrieben werden, wenn das der Kathode zu gelegene Diaphragma, z. B. ein solches aus Ton oder Kieselsäure, sich negativ, das der Anode zu gelegene Diaphragma sich positiv gegen die Lösung lädt. Läßt man dabei Wasser in den mittleren Raum fließen, so ergibt sich schließlich eine an wirklich gelösten Stoffen freie Kolloidlösung.[4])

Wenn schon die Berührung gröberer, starrer Wände mit Flüssigkeiten einen elektrischen Gegensatz zwischen beiden hervorruft, so wird dies erst recht für so ausgebreitete Oberflächen fester Stoffe gelten, wie sie in den Suspensionskolloiden vorliegen. In der Tat konnte an zahlreichen Kolloiden das Vorhandensein einer elektrischen Potentialdifferenz gegen das Dispersionsmittel Wasser nachgewiesen werden; ihr Betrag ergab sich wiederum von ähnlicher Größe, mehrere Hundertel Volt, wie er auch bei den elektroosmotischen und elektrophoretischen Erscheinungen an festen Wänden und gröberen Suspensionen hervorgetreten ist.[5]) Die Wirkung der vergrößerten Oberfläche auf diese gegenseitige Aufladung besteht also in der Vermehrung der Ladung. Diese muß, verglichen mit der eines einwertigen Ions, für ein einzelnes Kolloidteilchen groß sein;[6]) andernfalls könnte die Beweglichkeit der Kolloide bei der weit beträchtlicheren Ausdehnung ihrer Teilchen nicht so nahe gleich der der Ionen sein, wie es tatsächlich der Fall ist. Dieser elektrische Gegensatz und die über eine sehr große Oberfläche sich ausbreitenden, elektrostatisch sich abstoßenden Ladungen von Kolloid und von Dispersionsmittel haben sich durch die oben schon erwähnten Untersuchungen von R. Ellis[7]) als die hauptsächliche Ursache dafür erweisen lassen, daß die Suspensionskolloide den Zustand feinster Verteilung a u f r e c h t e r h a l t e n, gegen die auf die Beseitigung dieses Zustandes hinwirkenden Anziehungskräfte geschützt werden; er konnte feststellen, daß die Beständigkeit von Oelsuspensionen um so größer ist, je näher das elektrische Potential der Oeltröpfchen seinem Höchstwerte ist. Für die Aufrechterhaltung dieses Zustandes könnte möglicherweise auch das Vorhandensein einer sehr ge-

---

[1]) Ueber die Herstellung solcher Membranen s. R. Zsigmondy, Z. anorg. Ch. **103**, 119 (1918).
[2]) R. Zsigmondy, Z. angew. Ch. **1913**, 447.
[3]) G. Wegelin, Kolloid. Z. **18**, 225 (1916).
[4]) Elektroosmose-Gesellschaft (Graf Schwerin) D.R.P. 283886, 285025.
[5]) M. von Smoluchowski, Graetz' Handbuch, Bd. II, S. 414.
[6]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., S. 65.
[7]) R. Ellis, Z. phys. Ch. **78**, 321 (1911).

ringen Oberflächenspannung zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel neben jenen Wirkungen maßgebend sein.

Hinzu kommt, daß, wie schon die mikroskopische Untersuchung gezeigt und die ultramikroskopische näher kennen gelehrt hat, sehr feine Suspensionen, welche in flüssigen Medien sich befinden, unterhalb 10 $\mu\mu$ in einer sehr lebhaften, bei 100 $\mu\mu$ langsameren Hin- und Herbewegung dauernd begriffen sind, welche man nach ihrem ersten Beobachter als die BROWNsche Bewegung bezeichnet. Sie dürfte es wesentlich sein, die den eigenartigen Zustand, den Solzustand, kennzeichnet und bedingt, in welchem sich die Stoffe bei einer Aufteilung unter etwa 200 $\mu\mu$ befinden, ganz wie die Bewegung der Gasmolekeln, mit der sie sich als wesensgleich hat erweisen lassen, den Gaszustand kennzeichnet und bedingt.

Der Solzustand von Suspensionskolloiden wird, zumal in Wasser, kaum auftreten, ohne daß Elektrolyte in geringerer oder größerer Konzentration im Wasser gelöst sind. Solche müssen ganz wie an der Grenzfläche der gröberen Suspensionen gegen das Dispersionsmittel auch an Suspensionskolloiden adsorbiert werden und sich dem Adsorptionsgesetz gemäß zwischen beiden Phasen verteilen.[1]) Diese Verteilung wird dauernd gestört, wenn bei der Dialyse, bzw. der Filtration, die gelösten Salze durch die Dialysiermembran in das umgebende Wasser diffundieren und mit diesem immer beseitigt werden. Es entspricht aber nur dem Adsorptionsgesetz (S. 129), dem bei kleinsten c-Werten starken Ansteigen der adsorbierten Mengen, daß, auch wenn die Konzentration eines Elektrolyten im äußeren Wasser eines Dialysators so klein wird, daß sie durch chemische Reagentien nicht mehr nachzuweisen ist, doch noch recht merkliche Mengen an den kolloiden Stoffen adsorbiert sein können. Versucht man, auch diese durch fortgesetzte Dialyse immer weiter zu vermindern, so fangen schließlich die Kolloide an, ihren Solzustand zu verlassen und sich abzuscheiden.[2]) Besonders klar zeigen sich diese Beziehungen des Solzustandes zu Resten der das Sol erzeugenden Salze im Verhalten der Hydrosole des Jodsilbers.[3]) Diese entstehen als milchige Sole, wenn die Wechselwirkung von Silbernitrat und Jodsilber in verdünnter Lösung geschieht, jedoch auch hier nur so lange, als eines der fällenden Ionen noch in mäßigem Ueberschuß in der Lösung vorliegt. Sind aber $Ag^{\cdot}$ und J' in sehr nahe oder genau äquivalenter Menge zusammengetreten, so scheidet sich flockiges Jodsilber ab. Dieses enthält, je nachdem es aus $AgNO_3$- oder KJ-Lösung durch allmählichen und gerade ausreichenden Zusatz des anderen Salzes gefällt war, dieses oder jenes Salz adsorbiert. Vor der Ausflockung, als also die Salze noch in größerer Konzentration in der Lösung waren, werden die von ihnen adsorbierten Mengen demnach noch größere gewesen sein, und diese sind es, welche offenbar dann den Bestand der Hydrosole aufrecht erhalten. Aehnlich enthält das aus Eisenchlorid hergestellte Sol des Eisenhydroxyds stets Chlorionen,[4]) das kolloide Arsensulfid stets etwas überschüssigen Schwefelwasserstoff.[5]) Man darf aber nicht glauben, daß hier chemische Verbindungen zwischen Ausgangsmaterial und dem Kolloid sich bilden. Vielmehr ließ sich der Nachweis erbringen,[6]) daß die in den Solen enthaltenen Elektrolytmengen zwischen Kolloid und Dispersionsmittel nach dem Adsorptionsgesetz verteilt sind. Es ist also im allgemeinen der durch das Adsorptionsgleichgewicht von anwesenden Elek-

---

[1]) V. HENRI u. A. MAYER, Compt. rend. **193**, 974 (1904).

[2]) E. JORDIS, Sitz.-Ber. d. Phys.-med. Soc. Erlangen **36**, 47 (1904); Z. Elektroch. **10**, 511 u. 512 (1904).

[3]) A. LOTTERMOSER, J. prakt. Ch. **72**, 39 (1905).

[4]) E. JORDIS a. a. O.

[5]) S. E. LINDER u. H. PICTON, Jour. Am. Chem. Soc. **61**, 114 (1902).

[6]) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 322, nach J. DUCLAUX, Compt. rend. **143**, 296 (1906); A. LOTTERMOSER u. P. MAFFIA, Ber. d. D. chem. Ges. **43**, 3610 (1910).

trolyten veränderte elektrische Gegensatz zwischen Kolloid und Dispersionsmittel, welcher den für eine lebhaftere BROWNsche Bewegung erforderlichen Aufteilungsgrad der suspendierten Teilchen, also den Solzustand der Suspensionskolloide aufrecht erhält.

Wie es der elektrische Gegensatz zur notwendigen Folge hat, bewegen sich Suspensionskolloide ähnlich wie andere Suspensionen ganz allgemein unter einem von außen angelegten Potentialgefälle; während die das Kolloid enthaltende Flüssigkeit an der einen Elektrode dessen Farbe verliert, bzw. sich klärt, verschiebt es sich in ihr nach der anderen Elektrode hin und erreicht dabei hier solche Konzentration, daß es sich absetzt.[1]) Je nachdem diese Wanderung in der Richtung des positiven oder negativen Stromes geschieht, unterscheidet man positive und negative Kolloide. Diese Richtung ist meist durch die Natur der Kolloide bestimmt: Metalle, Nichtmetalle, Sulfide sind gewöhnlich negative, Metallhydroxyde vielfach positive Kolloide. Nur selten hat man es in der Hand, die Wanderungsrichtung eines Suspensionskolloids zu beeinflussen: so wandert Jodsilberhydrosol,[2]) das bei Gegenwart von überschüssigem $Ag^{\cdot}$ entstanden ist, nach der Kathode, wenn es aber aus KJ, also in Gegenwart überschüssiger J', gefällt ist, nach der Anode. Man sieht hieraus auch sehr deutlich, wie stark die vom Kolloid mit größerer Vorliebe adsorbierten Ionen sein elektrisches Verhalten bestimmen.

Ein Zusatz von Elektrolyten zu Kolloidlösungen wird das in ihnen vorhandene Adsorptionsgleichgewicht ändern und damit das elektrische Gleichgewicht stören,[3]) indem er, ganz wie es oben für gröbere Suspensionen dargetan wurde, neue Ionen in die Grenzschicht am Kolloid eintreten läßt, vorhandene aus ihr verdrängt. Auf solche Weise können die Kolloide veranlaßt werden, ihren Solzustand zu verlassen, sich zu gröberen Suspensionen zusammenzubegeben und sich abzusetzen. Für diese Ausflockung oder Koagulation durch Elektrolyte sind folgende Gesetzmäßigkeiten in zahlreichen Fällen beobachtet und bestätigt worden:

1. In Hydrosolen von Suspensionskolloiden sind, wie aus dem Verhalten gröberer Suspensionen zu erwarten ist, besonders die Ionen des Wassers für die Betändigkeit der Kolloide von großer Bedeutung. Es werden positive Kolloide durch einsäurige Basen, negative durch einbasische Säuren sehr leicht abgeschieden, dagegen erhöhen, wenigstens in kleinen Konzentrationen, einsäurige Basen die Beständigkeit negativer, einbasische Säuren diejenige positiver Kolloide.

Die Konzentration der ausflockenden Elektrolyte, welche eben das Auftreten einer unmittelbar sichtbaren Trübung der Kolloidlösung erkennen lassen, wechseln nach Art, Alter und Zubereitung der Kolloide, d. h. vor allem nach ihrer Teilchengröße; für das gleiche Kolloid entsprechen sie nahe den $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Konzentrationen[4]) der angewandten Säuren und Basen, ein Zeichen, daß in der Tat diese die Träger der fällenden Wirkungen sind. Wenn diese von den ihnen entgegengesetzt geladenen, die Suspensionen begrenzenden Lösungsschichten aufgenommen werden, entladen sie diese mehr oder weniger und vermindern dadurch die elektrostatischen Wirkungen zwischen ihnen und der umgebenden Lösung.

Umgekehrt muß, wenn der ursprüngliche Ladungssinn des Kolloids ihnen entspricht, das Eindringen von $H^{\cdot}$ oder OH' den elektrischen Gegensatz verstärken, ganz so wie Alkalien der elektroosmotischen Wirkung zwischen Wasser und einer negativ sich ladenden Kapillarwand besonders günstig sind. Durch solche, der Ausflockung entgegengesetzte Wirkung, die man als Peptisation be-

---

[1]) Vgl. z. B. W. BILTZ, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 1099 (1904).

[2]) A. LOTTERMOSER a. a. O.

[3]) In gleicher Richtung scheinen auch freie negative Elektronen, β-Radiumstrahlen, zu wirken (V. HENRI u. A. MAYER, Compt. rend. **138**, 521 [1904]), natürlich nur auf positive Kolloide. Diese Wirkung würde auch der dieser und ähnlicher Strahlen auf Nebel entsprechen.

[4]) E. VON MEYER u. A. LOTTERMOSER, Jour. prakt. Ch. **56**, 247 (1897).

zeichnet, wird ein Kolloid beständiger gemacht, ja, es kann eine gröbere Suspension in den höheren Aufteilungsgrad des Solzustandes übergeführt werden. In solchem Sinne wirkt z. B. ein kleiner Kaliumkarbonatzusatz erhaltend auf ein durch Zerstäuben unter Wasser hergestelltes Metallsol, oder verdankt das Eisenhydroxydsol einem kleinen Gehalt an freier Salzsäure eine sehr erhöhte Beständigkeit.

2. Salze einwertiger Anionen mit einwertigen metallischen Kationen flocken Kolloide erst in erheblich höherer Konzentration aus als die entsprechenden Säuren oder Basen. Atomreiche, organisch-chemische Kationen aber wirken noch stärker als $H^{\cdot}$ auf negative Kolloide. Bei Salzen mit mehrwertigen Ionen sind diejenigen mit mehrwertigem Anion den positiven, die mit mehrwertigem Kation den negativen Kolloiden besonders schädlich. Die zur Fällung des gleichen Kolloids erforderlichen Salzkonzentrationen nehmen stark ab, wenn die Wertigkeit des fällenden Ions ansteigt; z. B. kann die Wirkung der Salze eines einwertigen und eines dreiwertigen Metalles etwa die gleiche sein, wenn die molare Konzentration der ersteren mindestens das Mehrhundertfache der letzteren ist.[1]) Es sind daher positive Kolloide besonders empfindlich gegen zitronensaure Salze, negative z. B. gegen Lanthan-, Cer- oder Aluminiumsalze.

Bei mehrbasischen Säuren oder mehrsäurigen Basen kann die Wirkung des mehrwertigen Ions die der $H^{\cdot}$ oder OH' überwiegen: sehr verdünnte Schwefelsäure oder Zitronensäure fällen Eisenhydroxydsol, Baryumhydrat Silbersol.

Aus allem sieht man die völlige Uebereinstimmung der Elektrolytwirkung gegenüber Hydrosolen und groben Suspensionen.

3. Die Einwirkung der Elektrolyte auf Kolloide ist eine mit der Konzentration jener s t e t i g stärker werdende; sie bewirkt zunächst eine mit dem Ultramikroskop zu verfolgende, immer zunehmende Vergröberung der Teilchen, und diese führt allmählich zum Auftreten einer ohne weiteres sichtbaren Trübung und schließlich zur Ausflockung. Die Veränderungen erfordern auch eine gewisse Zeit. Verschiedene Kolloide lassen sich daher hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen Elektrolyte nur schwierig miteinander vergleichen; leichter ist es, den Einfluß verschiedener Elektrolyte auf das gleiche Kolloid annähernd zahlenmäßig zu ermitteln.

Die allmähliche Vergrößerung der Teilchen kann gegebenenfalls an der Farbenänderung der Sole, z. B. durch den Uebergang der Rotfärbung der Goldsole in Blau,[2]) wahrgenommen werden. Auch die Wirkung der Enzyme, welche sich wie Suspensionskolloide verhalten und dank ihrer großen Oberfläche zahlreiche Vorgänge katalytisch beschleunigen, erfährt durch stetig gesteigerte Elektrolytzusätze eine langsame Abschwächung.

Daß ein zur Ausflockung hinführender Elektrolytzusatz in der Tat, wie wir uns vorstellten, den elektrischen Gegensatz zwischen Kolloid und Suspensionsmittel abschwächt, wird dadurch erhärtet, daß die Wanderungsgeschwindigkeit eines Kolloids immer mehr abnimmt, je näher es seiner Ausflockung gebracht wird.[3]) Denn von den Größen, welche nach dem S. 124 angegebenen Gesetze hierfür bestimmend sind, kann keine, außer ε, dem Spannungsunterschied an der adsorbierenden Grenzfläche, durch kleine Elektrolytzusätze erheblich beeinflußt werden. Diese Abschwächung des Potentials der Teilchen ist auch beim Eintritt der Koagulation meist nicht so stark, daß der Spannungsunterschied gegen die

[1]) H. SCHULTZE, Jour. prakt. Ch. **25**, 431 (1882); W. B. HARDY, Z. phys. Ch. **33**, 385 (1900); H. FREUNDLICH, Z. phys. Ch. **44**, 129 (1903); **73**, 385 (1910); H. FREUNDLICH u. H. SCHUCHT, ebenda **80**, 564 (1912).

[2]) A. GUTBIER u. F. RESENSCHECK, Z. anorg. Ch. **39**, 112 (1904); M. GARNETT, Philos. Trans. **205**, 248 (1906).

[3]) E. F. BURTON, Philos. Magaz. [6] **12**, 472 (1906) u. **17**, 583 (1909).

Lösung ganz verschwindet, doch kommt sie der Erreichung eines solchen „isoelektrischen Punktes" gewöhnlich ziemlich nahe.

Eine Deutung dafür, daß solche Spannungsverminderung ein Ausflocken des Kolloids zur Folge hat, gewinnt man, wenn man für die Teilchen eines Kolloids das Bestreben annimmt, sich anzuziehen und sich miteinander zu gröberen Zusammenlagerungen zu vereinigen. Diesem Bestreben stehen die abstoßenden elektrostatischen Wirkungen zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel entgegen, durch welche letzteres sich zwischen die Kolloidteilchen eindrängt und sie auf der für eine lebhafte Brownsche Bewegung erforderlichen Kleinheit erhält. Wird aber durch Elektrolyte die elektrische Wirkung abgeschwächt, so gewinnen einzelne Teilchen größere Bewegungsfreiheit gegeneinander, eines gelangt in die Wirkungssphäre eines anderen, und beide treten unter dem Einfluß ihrer gegenseitigen Anziehung zu einem größeren Teilchen zusammen, dessen Brownsche Bewegung damit zugleich verlangsamt wird. Auch dieses Teilchen kann weitere seinesgleichen oder kleinere Teilchen anziehen usf. Es wird also unter dem Einfluß von Elektrolyten die Zahl der kleineren Teilchen zugunsten größerer allmählich abnehmen; sie drängen gewissermaßen das Dispersionsmittel, das sie früher trennte, allmählich zwischen sich heraus. Man braucht dabei freilich nicht an eine vollständige Verdrängung zu denken; es genügt, daß die Teilchen sich soweit nähern, daß ihre gegenseitige Anziehung sie zusammenhält; sie können dabei sehr wohl noch gewisse Mengen des Dispersionsmittels zwischen sich einschließen und tun dies auch sehr oft in erheblichem Maße. Wenn bei fortschreitend erhöhter Elektrolytkonzentration diese Wirkungen immer stärker werden, gelangen erst einzelne und dann immer mehr Aggregate von Teilchen zu solcher Größe, daß sie durch die Lichtreflexion an ihnen dem Auge wahrnehmbar werden und schließlich der Schwere unterliegen und ausfallen.[1])

Die sich so abscheidenden amorphen Niederschläge halten die in die Grenzschicht der Suspensionen eingedrungenen, für die Entladung verantwortlichen Ionen des fällenden Elektrolyten — natürlich neben den zugehörigen Gegenionen, also die entsprechenden Salze, — adsorbiert,[2]) und diese verteilen sich zwischen Niederschlag und Elektrolyt wieder nach dem Adsorptionsgesetz.[3]) Im Dispersionsmittel hinterlassen sie diejenigen Elektrolyte, deren Ionen der Adsorption weniger unterlagen, also auf der Seite des Dispersionsmittels verblieben: beim Fällen von As_2S_3 durch $BaCl_2$ z. B. geht $Ba^{\cdot\cdot}$ an das Kolloid, die Wirkung der hier vorhandenen SH' abschwächend, während $H^{\cdot}$ und Cl' im Wasser bleiben, das also nach der Ausflockung sauer reagiert.[2]) Eine weitere Stütze dafür, wie sehr das Verhalten von Kolloiden durch Adsorptionsgleichgewichte von Elektrolyten bedingt ist, erbringt die Tatsache, daß stets diejenigen Salze auf Kolloide am stärksten fällend wirken, welche von den Gelen am stärksten adsorbiert werden.[4])

Entfernt man von einem frisch gefällten Kolloid allmählich die Elektrolytlösung, etwa durch Auswaschen, so kann, falls die dem Kolloidzustande günstigen Ionen im Elektrolyten nicht zu sehr fehlen, deren verflüssigende Wirkung wieder hervortreten, sofern die voraufgegangene Verdichtung des Kolloids nicht zu stark war. Wir haben dann eine Umkehrbarkeit der Fällung vor uns. Der Fall, daß zumal kalt gefällte Niederschläge, wie z. B. aus alkalischer Lösung ausgeschiedene Sulfide, oder mit Natriumformiat reduziertes Platin, beim Aus-

---

[1]) M. von Smoluchowski, Z. phys. Ch. **92**, 129; R. Zsigmondy, ebenda **92**, 600; A. Westgren u. J. Reitstötter, ebenda **92**, 750 (1918).

[2]) S. E. Linder u. H. Picton a. a. O.; W. R. Whitney u. J. E. Ober, Z. phys. Ch. **39**, 630 (1902); J. Billitzer, Z. phys. Ch. **45**, 307 (1903).

[3]) A. Lottermoser u. A. Rothe, Z. phys. Ch. **62**, 359 (1908); W. Biltz, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 3138 (1904).

[4]) H. Freundlich, Z. phys. Ch. **73**, 385 (1910).

waschen schließlich trübe durch das Filter gehen, gehört hierher. Durch absichtliche Zugabe solcher Elektrolyte, deren Ionen für den Bestand des kolloiden Zustandes des betreffenden Körpers besonders günstig sind, kann solche Peptisation unterstützt werden. So ist es möglich, durch OH' ausgeflocktes Eisenhydroxyd durch ein wenig Salzsäure oder durch das leicht hydrolysierende Eisenchlorid wieder zu verflüssigen.

Unerwähnt darf auch nicht bleiben, daß ganz in derselben Weise, in welcher Elektrolytzusätze das Ausflocken bzw. Disperswerden von Suspensionskolloiden beeinflussen, sie auch das Absitzen gröberer Suspensionen beschleunigen oder verzögern. So werden Aufschlämmungen von Ton oder Holzkohle, welche sich elektronegativ laden, durch kleine Konzentrationen von $H^{\cdot}$ zum raschen Absitzen veranlaßt,[1]) von OH' aber in ihrer Abscheidung stark verzögert,[2]) die ersteren sogar, wie wir noch sehen werden, auf erhöhten Dispersionsgrad gebracht.

Aehnlich wie durch Elektrolyte kann ein Suspensionskolloid auch durch ein anderes, entgegengesetzt geladenes gefällt werden. Man kann so Gold durch Zirkonhydroxyd, Arsensulfid, Silber oder Platin durch Eisenhydroxyd, Antimonsulfid durch Thoriumhydroxyd fällen. Die Niederschläge enthalten stets beide reagierenden Stoffe, freilich nicht in konstanten, sondern nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Verhältnissen. Sie entstehen aber nur, wenn die aufeinander wirkenden Mengen der beiden Kolloide nicht allzu verschiedene sind. Anderenfalls bleibt die Fällung aus, und das in kleiner Menge zugesetzte Kolloid nimmt den Ladungssinn des im Ueberschuß vorhandenen an.[3]) Im ersteren Falle wird die elektrische Ladung des in kleiner Menge zugefügten Kolloids einige entgegengesetzt geladene Teilchen an sich ziehen, welche es umhüllen und in ihren Ladungssinn hineinbeziehen werden, ohne daß die Größe dieser Aggregate zum Eintritt einer Fällung ausreicht. Erst bei stärkerem Zusatz des zweiten Kolloids wird die gegenseitige Entladung beider so weit gehen, daß in erheblichem Maße gröbere Teilchen entstehen und sich absetzen. Dieses Verhalten, wie auch die chemische Natur der sich gegenseitig fällenden Kolloide lehrt, daß in diesen Fällungen sicherlich wieder keine chemischen Verbindungen vorliegen.

Den wahren Lösungen näher als die Suspensionskolloide stehen in mancher Beziehung die Emulsionskolloide. Zu ihnen gehören die am frühesten näher untersuchten Kolloide, wie die Kieselsäure, der Leim, der diesem ganzen Erscheinungsgebiet seinen Namen gegeben hat (ἡ κόλλη = der Leim), die Eiweißstoffe, ferner Stärke, die Gummiarten und Harze, das Tannin und andere Gerbstoffe (Glukoside), sowie viele anderen hochmolekularen, organischen Verbindungen, viele Farbstoffe, die Alkalisalze höherer Fettsäuren (Seifen), Humusstoffe usf.

Viele von diesen Stoffen geben in anderen Lösungsmitteln als Wasser normale Lösungen: manche Farbstoffe und die Seifen in Alkohol, Tannin in Eisessig usw.[4]) Ihre Lösungen in Wasser aber erweisen sich oft schon durch ihre Trübung als unvollkommene Lösungen. Immerhin geben sie oft, wenn auch kleine, Gefrierpunktserniedrigungen, haben also einen nicht verschwindend kleinen osmotischen Druck.[5]) Daß hier auch normal gelöste Molekeln vorliegen, ergibt sich auch daraus, daß solche Lösungen durch Fremdkörper von großer Oberfläche adsorbiert

[1]) G. BODLÄNDER, Götting. Nachr. 1893, 267.
[2]) M. BÖTTCHER, Dissert. Dresden 1908; auch Sprechsaal Bd. **42** (1909).
[3]) W. BILTZ, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 1095 (1904).
[4]) F. KRAFFT, Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 1329 (1896); **32**, 1610 (1899).
[5]) W. BILTZ, Z. phys. Ch. **68**, 357 (1909); **73**, 481 (1910); **77**, 91 (1911); **83**, 625 u. 683 (1913). F. G. DONNAN u. A. B. HARRIS, J. Chem. Soc. **99**, 1554 (1911).

werden, und hierbei das Adsorptionsgesetz gültig ist, z. B. Tannin oder Dextrinlösung gegenüber sehr fein verteilter Tonerde,[1] Benzopurpurin gegen Tonerde wie gegen Baumwolle.[2] Angesichts der hohen Molekulargewichte dieser Stoffe ist die Adsorption sogar eine recht beträchtliche.

Auf der anderen Seite kennzeichnen sich solche Lösungen als kolloid: sie lassen sich mit Hilfe von Membranen aus Pergamentpapier oder Kollodium von wirklich gelösten Stoffen trennen; selbst wenn sie dem Auge klar erscheinen, sind sie es nicht mehr im Ultramikroskop, und im Potentialgefälle werden die in ihnen gelösten Stoffe verschoben und an den Elektroden abgeschieden.

Die Erscheinungen sind hier sehr mannigfache, das Verhalten der einzelnen Kolloide stark subjektiv wechselnd. Zur näheren Kennzeichnung mag das Verhalten der Kieselsäure dienen.

Beim schnellen Vermischen einer verdünnten Lösung des kristallisierten Natriumsilikats mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure entsteht eine Lösung, welche neben Chlornatrium normal gelöste Kieselsäure enthält, wie sich aus ihrer Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit, sowie aus ihrer Diffusion durch Pergamentpapier ergibt.[3] Beim Stehen der Lösung, rascher beim Erwärmen, verschwinden die in dieser Weise als gelöst erkannten Kieselsäuremolekeln, ohne daß aber eine sichtbare Ausscheidung stattfindet. Die Kieselsäure hat sich aber doch, und zwar kolloid, abgeschieden und hat damit ihr Leitvermögen wie ihre Dialysierfähigkeit verloren, kann also jetzt durch Dialyse vom Chlornatrium geschieden werden. Die umgekehrte Umwandlung erleidet die Kieselsäure in alkalischer Lösung: eine Lösung eines sauren Natriumsilikats (Wasserglaslösung) vermindert auf Zusatz von Natronlauge ihre Leitfähigkeit zeitlich, und zwar so lange, bis das zugefügte Natronhydrat von der Kieselsäure gebunden ist.[4] Die durch Hydrolyse aus der Wasserglaslösung in Freiheit gesetzte Kieselsäure reagiert zunächst nicht mit dem Natron, da sie wahrscheinlich als sehr schwer löslicher Stoff kolloid abgeschieden ist; erst mit der Zeit geht diese in die lösliche, neutralisierbare Kieselsäure über. Das durch Dialyse gewonnene Sol der Kieselsäure erleidet mit der Zeit weitere Veränderungen, die an seiner immer zunehmenden Zähigkeit, unter Umständen auch dem Auftreten schwacher Trübung, sich kenntlich machen. Bei allmählicher Verdunstung des Wassers durchläuft es stetig, oft ohne sichtbar inhomogen zu werden, alle Zähigkeitsgrade bis zur festen, glasigen, in diesem Falle aber von zahllosen, für das bloße Auge nicht sichtbaren Hohlräumen durchsetzten Masse: es gelatiniert. Nur in den ersten Entwässerungszuständen ist die Umwandlung umkehrbar.[5]

Man wird sich hiernach vorzustellen haben, daß die im Wasser anfangs normal gelösten und ionsierten Molekeln eben in Freiheit gesetzter Kieselsäure durch ihre Fähigkeit, sich unter Wasseraustritt miteinander zu Polykieselsäuren zu kondensieren, zu immer größeren Molekeln zusammentreten, die schließlich unlöslich werden und dann mit den noch gelösten in ein Adsorptionsgleichgewicht treten, in welchem die adsorbierten Substanzmengen dank deren hohen Molekulargewichten recht reichliche sind.

Aehnliche Uebergänge liegen bei den Verwandten der Kieselsäure, bei Titan- und Zinnsäure, allem Anscheine nach vor, wo ein stetiger, freiwilliger Uebergang der kolloid gelösten, bzw. umkehrbare Gele bildenden α-Säure in die reaktionsträge, nicht mehr umkehrbare β-(Meta-)Säure stattfindet.[6] Auch die Antimon-

[1] H. WISLICENUS, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide, **2**, Suppl. II, 9 (1908).
[2] W. BILTZ, Ber. d. D. chem. Ges. **38**, 2963 (1905).
[3] F. MYLIUS u. E. GROSCHUFF, Ber. d. D. chem. G. **39**, 116 (1906).
[4] F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Ch. **12**, 773 (1893).
[5] J. VAN BEMMELEN, Z. anorg. Ch. **13**, 233 (1897); **18**, 14 u. 98 (1898); **30**, 265 (1902).
[6] W. MECKLENBURG, Z. anorg. Ch. **64**, 368 (1909); **74**, 215 (1912); Z. phys. Ch. **83**, 609 (1913).

säure, die Tellursäure [1]) oder die in hohem Grade zur Bildung kondensierter Polysäuren neigenden Molybdän- und Wolframsäure zeigen ein entsprechendes Verhalten.

Die Neigung zur Selbstpolymerisierung durch Wasseraustritt zwischen zwei Molekeln besteht auch bei Kohlehydraten (Dextrin, Stärke), wie bei Eiweißstoffen. Ihr Verhalten in wässeriger Lösung hat daher viel Aehnlichkeit mit dem der Kieselsäure, nur sind hier die Erscheinungen oft in höherem Grade umkehrbar als dort, was gleichbedeutend ist mit einer größeren Beständigkeit dieser Kolloide. In anderen Fällen muß der Neigung, größere Molekularkomplexe zu bilden, erst durch Konzentrationssteigerung der Lösung Vorschub geleistet werden: Seifen sind in verdünnter Lösung normal gelöst, in konzentrierter aber kolloid.[2]) Hochmolekulare Farbstoffe (Natriumsalze von Sulfonsäuren, Chlorhydrate von Basen) durchlaufen in wässeriger Lösung mit der Zeit und von selbst alle Stufen zwischen dem Zustande erheblicher Ionenspaltung bis zu dem der ultramikroskopischen Erkennbarkeit kolloider Teilchen. Letztere überwiegen um so mehr und um so früher, je höher die Konzentration der Farbstofflösung und je niederer die Temperatur ist.[3]) In jedem Falle aber werden auch hier Adsorptionsgleichgewichte zwischen unlöslich gewordenen und noch gelöst gebliebenen sehr großen Molekeln das Kennzeichnende dieser Systeme sein.

Dadurch erscheint das Bestehen solcher Emulsionskolloide nicht in gleichem Maße wie bei den Suspensionskolloiden auf den zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel herrschenden elektrischen Kräften beruhend. An deren Stelle treten hier mehr oder weniger weitgehend die Adsorptionskräfte zwischen den bereits ausgeschiedenen Submikronen und den noch wirklich gelösten Amikronen des gleichen Stoffes. Diese werden dadurch zwischen jenen festgehalten und verhindern es, daß die zwischen den Submikronen herrschenden Anziehungskräfte deren Zusammenballen zu gröberen Teilchen bewirken. Daß in der Tat bei den Emulsionskolloiden die elektrischen Kräfte vielfach von untergeordneter oder verschwindender Bedeutung sind, lehrt der Umstand, daß sie im elektrischen Potentialgefälle oft keine ausgeprägte Wanderungsrichtung haben (elektrolytfreies Hühnereiweiß wandert gar nicht), sondern hierin durch anwesende $H^{\cdot}$ oder OH' bestimmt werden, und daß ihre Beziehungen zum Elektrolytgehalt des Dispersionsmittels oft erheblich verwickelter sind, als sich nach den für die Suspensionskolloide angegebenen Gesetzmäßigkeiten erwarten ließe.[4]) Für das Bestehenbleiben des in saurer Lösung entstandenen Sols der Kieselsäure ist z. B. ein kleiner Salzsäuregehalt erforderlich;[5]) gelatinierte Kieselsäure wird aber durch kleine Mengen Alkali peptisiert.[6]) Offenbar begünstigen einerseits die $H^{\cdot}$, daß die für den Solzustand wichtigen Beträge gelöster Kieselsäure erhalten bleiben, und bedarf es andererseits der chemischen Einwirkung des Alkalis auf die ausgeschiedene Kieselsäure, um sie zurückzubilden. Daher sind es hier, wie bei vielen anderen Emulsionskolloiden weit höhere Elektrolytkonzentrationen, welche die Gelbildung veranlassen, als sie zum Ausflocken der Suspensionskolloide erforderlich sind; die Lösungen von hochmolekularen Farbstoffen, von Seifen usf. werden erst durch beträchtliche Konzentrationen von Alkalisalzen „ausgesalzen", wobei der Uebergang vom Sol- zum Gelzustand wiederum ein stetiger ist. Daß

---

[1]) A. Rosenheim u. G. Jander, Kolloid-Z. **22**, 23 (1918); G. Jander, ebenda **22**, 122 (1918).
[2]) F. Krafft, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2573 (1895); **29**, 1328 (1896); **32**, 1584, 1596, 1608 (1899); A. Smits, Z. phys. Ch. **45**, 608 (1903).
[3]) W. Biltz u. A. von Vegesack, Z. phys. Ch. **73**, 480 (1910); Z. Elektroch. **16**, 579 (1910).
[4]) Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., S. **121** ff.; vgl. auch die von W. Biltz, Z. phys. Ch. **73**, 482 (1910) angeführten Arbeiten von B. Moore über das Verhalten des Eiweißes zu Kristalloiden.
[5]) E. Jordis u. E. H. Kanter, Z. anorg. Ch. **35**, 16 (1903).
[6]) Th. Graham, Lieb. Ann. **121**, 36 (1862).

gegen stark adsorbierbare Ionen auch Emulsionskolloide sehr empfindlich sind, braucht dabei nicht zu überraschen, da wir wissen, daß adsorbierte Stoffe durch in ihrer Umgebung gelöste Fremdstoffe aus den Adsorptionsgleichgewichten verdrängt werden können. Wie weit diese hierbei durch chemische Einwirkungen zwischen den gelösten Salzen und dem Dispersoid noch besonders verändert werden, ist noch zu erforschen.

Bei der größeren Beständigkeit vieler Emulsionskolloide findet eine Ausscheidung gröberer Teilchen oft erst bei so hohen Konzentrationen der Sole statt, daß die weitgehende räumliche Scheidung des Ausflockens nicht mehr eintritt, sondern daß die die Lösung erfüllenden Gelteilchen sich in engstem Zusammenhange untereinander halten, als ein zunächst aus dünnsten Wänden und Fäden bestehendes, allmählich sich weiter verdichtendes Gebilde, in dessen Hohlräume, wie in die eines Schwammes, die Flüssigkeit eingeschlossen ist. Diese Art, den Solzustand zu verlassen, ist es, die als das Gelatinieren bezeichnet wird. Die hierbei auftretenden, verdichteten Teilchen sind manchmal als kristallin erkennbar, wie z. B. in den Seifengallerten,[1]) manchmal aber bilden die sich aneinander lagernden Submikronen Flocken, die sich waben- und netzartig aneinanderfügen, ohne daß richtende Einflüsse von Kristallisationskräften bemerkbar werden, die also als amorph gelten müssen; bei den typischen organischen Kolloiden, Eiweiß, Kasein, Stärke, Zellulose ist das stets der Fall.

Die größere Beständigkeit der Emulsionskolloide gegenüber den Suspensionskolloiden zeigt sich auch, wenn man Hydrosole beider Kolloidarten zusammenbringt. Infolge seiner schwachen elektrischen Ladungen wird ein Zusatz eines Emulsionskolloids ein Suspensionskolloid nicht alsbald fällen; dafür aber wird dessen Adsorptionsfähigkeit gegen die in den Emulsionskolloiden gelösten hochmolekularen Stoffe sich geltend machen, es wird sich mit diesen umkleiden und damit einen Zustand annehmen, wie ihn die Sole der Emulsionskolloide besitzen. Damit werden sie zugleich deren Beständigkeit gegen Elektrolytzusätze sich erwerben. Emulsionskolloide fällen daher auch entgegengesetzt geladene Suspensionskolloide im allgemeinen nicht nur nicht, sondern bilden vielmehr S c h u t z k o l l o i d e für sie. So werden Metallsole durch Eiweiß, Gelatine usf. beständig, ja gewinnen in den beim Abdunsten solcher Lösungen verbleibenden Rückständen eine ihnen sonst fremde Umkehrbarkeit.[2]) Manche sehr unbeständigen Hydrosole, wie das des Kupfers, sind erst mit diesen Hilfsmitteln herstellbar.[3]) Daß hierbei mannigfache Uebergänge zum Verhalten der Suspensionskolloide untereinander vorkommen, ist nach dem Gesagten nur zu erwarten. So fällen die Sole von Kieselsäure und Eisenhydroxyd sich gegenseitig, ebenso die von Metallen und von Zinnsäure; im letzteren Falle umkleidet aber die Zinnsäure die Teilchen der Metalle so innig, daß sie deren Zusammenballen verhindert und so den Niederschlag in der Farbe des Sols erhält [Goldpurpur des Cassius.[4])].

Man erkennt, welche eigenartigen Wechselwirkungen zwischen den durch große Oberflächen ausgezeichneten Stoffen und Flüssigkeiten bzw. wahren Lösungen auftreten. Es steht außer Zweifel, daß diese Beziehungen in erheblichem Maße elektrischer Natur sind, und daß sie, obwohl chemische Wirkungen hineinspielen können, doch nicht rein chemischer Art sind, da die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen hier weit weniger Einfluß auf den Gang der Erscheinungen haben als das Adsorptionsgesetz. Dadurch ist die Kolloidchemie ein besonderes, unter eigenartigen Gesichtspunkten zu behandelndes Gebiet der Chemie, das auch für die Elektrochemie mannigfache Bedeutung besitzt.

[1]) Vgl. auch F. Flade, Z. anorg. Ch. **82**, 173 (1913).
[2]) E. von Meyer und A. Lottermoser, a. a. O.; C. Paal, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 2206 (1902).
[3]) C. Paal u. W. Lenze, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1550 (1906).
[4]) R. Zsigmondy, Lieb. Ann. **301**, 361 (1898).

3. Nutzanwendung der Adsorption und der Elektroosmose bzw. Elektrophorese.[1])

Manche nützlichen Folgerungen lassen sich aus den erkannten Gesetzmäßigkeiten ziehen: Ihre hohe physiologische Bedeutung, welche darin liegt, daß im tierischen und pflanzlichen Organismus die Kolloide überwiegen — die Blutkörperchen sind ebenso wie das Protoplasma in Gestalt kolloider Lösungen vorhanden —, kann hier nur gestreift werden.[2])

Dagegen sei einer technischen Nutzanwendung des Adsorptionsvorganges gedacht. Wir sahen oben, daß der elektrische Gegensatz zwischen elektronegativen festen Stoffen und Wasser durch kleine OH'-Konzentrationen erheblich gesteigert wird, und demgemäß Ton in Wasser durch kleine Konzentrationen von OH' sehr viel langsamer als bei Abwesenheit des Alkalis sich absetzt, vielmehr von solchen peptisiert wird. Daher wird eine gegebene Wassermenge einen Ton inniger durchdringen, einen flüssigeren Brei geben, wenn ihm eine kleine OH'-Konzentration erteilt ist. Nimmt diese zu, so wächst damit allerdings auch die Konzentration der Kationen so weit, daß sich auch für diese ihre freilich geringe Adsorbierbarkeit durch Ton bemerkbar macht und zur teilweisen Entladung des elektrischen Gegensatzes führt, das Alkali also nicht mehr verflüssigend, sondern schließlich sogar fällend wirkt. Besonders tritt dies durch mehrwertige Kationen, wie $Ca^{\cdot\cdot}$, hervor, welche schon in kleiner Konzentration die OH'-Wirkung verhindern.[3]) Andererseits enthalten Tone oft Humusstoffe, welche die verflüssigende Wirkung der Alkalien sehr unterstützen,[4]) da die hochmolekularen Alkalisalze der Humussäuren ähnlich wie die der Fettsäuren Emulsionskolloide bilden, die für den Ton als Schutzkolloide wirken. Dadurch üben Alkalien bei Gegenwart von Humusstoffen auf Ton eine ähnliche emulgierende Wirkung aus, wie sie es gegenüber etwas freie Fettsäure enthaltenden Oelen tun.[5]) Auf diesen Erscheinungen beruht das etwa seit 1895 im großen Maßstabe angewandte Verfahren, den bis dahin stets nur unmittelbar oder mittelbar mit der Hand formbaren Ton gießbar zu machen. Rührt man plastischen Ton (z. B. Löthhainer Steingutton) mit einem etwa 0,5 % Soda enthaltenden Wasser an, so kann man ihn mit so kleinen Mengen davon dünnflüssig machen, daß nach dem Eingießen in Gipsformen, die an deren Wänden eintrocknenden und fest werdenden Tonmassen dabei nicht mehr zerreißen, während an reinem oder kohlensäurehaltigem Wasser zur Erreichung gleicher Dünnflüssigkeit so viel gebraucht wird, daß beim Eintrocknen das Zerreißen der Masse unvermeidlich ist. Da verschiedene Tone von sehr wechselndem Gehalt an humusartigen Stoffen bzw. löslichen Kalksalzen sind, eignen sich nicht alle Tone gleich gut für das Gießverfahren. Durch Zusatz von Humusstoffen kann man aber nicht gießbare Tone in leicht gießbare verwandeln.[6])

Andererseits gibt es zahlreiche Vorkommen an sich wertvoller Mineralien, Eisen- oder Manganoxyde, Titanerze usf., welche mit Ton so reichlich und innig vermischt sind, daß ihre Verwertung nicht ohne weiteres möglich ist. Schlämmt man sie in Wasser auf und fügt diesem kleine Mengen Alkali oder alkalisch reagierender Salze (Soda, Natriumsilikat) hinzu, so halten wieder die OH' (unterstützt durch das Emulsionskolloid der Kieselsäure oder durch Huminsäuren)

---

[1]) F. SUPF u. P. H. PRAUSNITZ in Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik, Bd. 8, S. 598—607.

[2]) Es sei auf H. BECHHOLD, Kolloide in Biologie und Medizin, 2. Aufl., Dresden u. Leipzig 1919 bei Th. Steinkopf verwiesen.

[3]) F. FOERSTER, Chem. Ind. **28**, 24 (1905); A. SIMONIS, Sprechsaal **38**, 597 (1905); M. BÖTTCHER, Dissertation Dresden 1908; Sprechsaal **42**, 110 (1909); J. NEUBERT, Dissertation Dresden 1912.

[4]) G. KEPPELER, Z. angew. Ch. **22**, 526 (1909).

[5]) G. QUINCKE, Ann. Phys. [3] **35**, 580 (1888); F. G. DONNAN, Z. phys. Ch. **31**, 42 (1899)

[6]) E. WEBER, D.R.P. 158496 (1902); G. KEPPELER und SPANGENBERG, D.R.P. 201404, 201987.

den Ton in Suspension bzw. führen ihn in besonders feine Verteilung über, während die vom Ton eingeschlossenen Erzteilchen solchen Einwirkungen nicht unterliegen. Sie werden daher unter diesen Umständen aus der Umklammerung des Tones befreit und rieseln nunmehr zu Boden. Hier liegt ein Aufbereitungsverfahren vor, das auf der verschiedenen Stärke des elektrischen Gegensatzes zwischen schwach alkalischem Wasser und den Bestandteilchen von Mineralgemengen beruht.[1])

Aber auch die elektroosmotischen und elektrophoretischen Erscheinungen selbst haben sich als sehr wertvoll für verschiedene technische Anwendungen erwiesen. Es ist das Verdienst von Dr. Botho Graf von SCHWERIN, die hierfür sich bietenden mannigfachen Möglichkeiten erkannt und die Wege gewiesen zu haben, auf denen diese Erscheinungen technische Verwertung finden können.[2])

Es gibt viele Körper, welche infolge ihrer überaus feinen Verteilung selbst unter Druck nur unvollkommen durch Filtration von Wasser, in dem sie verteilt sind, getrennt werden können. Schon die technische Filtration der z. B. zur Herstellung des Steinguts dienenden tonhaltigen Masse liefert nur einen noch recht weichen Brei und reine hochplastische Tone sind technisch nicht mehr filtrierbar. Auch manche als „Paste“, d. h. als wässeriger Brei, in den Handel kommenden Farbstoffe, wie z. B. Alizarin, sind nur sehr schwer, unter Anwendung starken Druckes, durch Filtration in ihrem Wassergehalt weiter zu vermindern. Der Grund dieser Schwierigkeiten besteht in den zwischen Suspension und Flüssigkeit bestehenden erheblichen elektrostatischen Anziehungen. Man wird also gerade in solchen Fällen sehr leicht mit Hilfe der Elektrophorese unter Anwendung eines geeigneten elektrischen Spannungsgefälles beide Teile des Systems auseinandertreiben, den suspendierten Stoff in wesentlich wasserärmerem Zustande von der Hauptmenge des Wassers trennen können und damit zu einem Verfahren der elektrophoretischen Trocknung breiförmiger, wässeriger Aufschwemmungen gelangen. In der Tat läßt sich z. B. aus dünnflüssiger Alizarinpaste durch eine Spannung von 75 Volt in wenigen Minuten auf der Anode eine sehr viel wasserärmere kompakte Schicht von Alizarin niederschlagen.[3])

Sehr eingehend bearbeitet wurde von Graf SCHWERIN unter diesen Gesichtspunkten das Problem der Trocknung in der Natur vorkommender breiförmiger Körper, welche überhaupt nicht filtrierbar sind, insbesondere des Torfbreies.[4]) Dieser kommt als zäher Schlamm mit 85—90% Wasser an vielen Orten, z. B. in Ostpreußen, Bayern, Irland, in sehr großen Massen vor. Seine Entwässerung durch Abpressen oder Zentrifugieren ist undurchführbar, da sehr bald an der Stelle des Wasseraustritts der Torf unter dem auf ihn ausgeübten Druck eine undurchlässige, etwa kautschukartige Schicht bildet. Wollte man ihn durch Abdampfen soweit entwässern, daß er handliche, einigermaßen feste Stücke bildet, etwa bis auf 50% Wasser, so würden auf 1 kg Torf von 90% Wasser 493 Kilogrammkalorien nötig sein. Würde man nun den Torf an der Luft bis auf 20% Wasser trocknen, wozu die festeren Stücke sich gut eignen, und dabei — günstig gerechnet — ein Material von 4500 Cal. Brennwert pro kg erhalten, so würde man 0,12 kg Endprodukt gewinnen, welches 540 Kilogrammkalorien liefern könnte. Es erscheint also auch das Trocknen durch Verdampfen als von vornherein ausgeschlossen. Deshalb waren alle als Brei vorliegenden Torf-

---

[1]) Es handelt sich hierbei um eine Erscheinung, die im wesentlichen der lockernden Wirkung von Seifenlösungen auf die an der Haut oder den Geweben haftenden Schmutzstoffe entspricht.

[2]) Z. Elektroch. **23**, 126 (1917).

[3]) Graf B. SCHWERIN, Z. Elektroch. **9**, 730 (1903); vgl. D. R. P. 251098; 266971.

[4]) D. R. P. 124509; 150069; 155453; 179086; 179985; 185189; 277900; 279495.

massen bisher ganz unverwertbar. Hier hat man versucht, die Elektroosmose nutzbar zu machen. Bringt man Torfbrei zwischen eine netzartig durchbrochene Kathode und eine im wesentlichen massive Anodenplatte und legt an die Elektroden eine der geringen Leitfähigkeit des Torfbreis entsprechende höhere Spannung an, so wird alsbald der Torf von der Kathode fort nach der Anode getrieben, und das von ihm verlassene Wasser fließt ab, während an der Anode eine feste Kruste viel wasserärmeren Torfes entsteht. Deren Ausbildung wird dank der Zähigkeit des Torfes durch die elektrolytische Gasentwicklung nicht gestört. Da aber die Masse infolge der so erreichten starken Entwässerung erheblich schwindet, würde sie bald von der Anode sich loslösen, und dies würde zur Schwächung bzw. Unterbrechung des Stromes führen, wenn man nicht durch einen gelinden Druck den Torfbrei gegen die Anode andrückte. Dieses Verfahren ist außerordentlich wirksam; unter 72 Volt lassen sich im Laboratoriumsversuch z. B. mit 2,2 Ampere aus einer Torfbreischicht von 1500 qcm Grundfläche und 4 cm Höhe in ½ Stunden etwa 2 l Wasser abscheiden, d. h. etwa 6000mal so viel Wasser, als die gleiche Strommenge elektrolytisch zu zersetzen vermag. Im großen wird so verfahren, daß man den auf etwa 45° angewärmten Torfbrei unter Druck in die „elektroosmotische Filterpresse" bringt. Diese besteht, ähnlich der gewöhnlichen Filterpresse, aus einer Reihe schmaler Kammern, deren Breitseiten hier aus den Elektroden bestehen, der massiven Anode und der durchlochten Kathode. An ersterer setzt sich der Torf fest, durch letztere läuft das Wasser ab, man setzt das Verfahren fort, bis der zurückbleibende Torf nur noch etwa 65% Wasser enthält, d. h. bis etwa 80% des ursprünglichen Wassergehaltes des Breis entfernt sind. Für 1 t auf 65% Wassergehalt gebrachten Torf braucht man 130 Kilowattstunden. Das fertige Produkt kann noch auf 60% Wasser nachgetrocknet und kann vergast oder unter Aufwendung von 35% des Endproduktes in der Hitze weiter getrocknet werden zu Briketts von 15% Feuchtigkeit und 4000—5000 Cal. Heizwert, die durch besonders geringen Schwefelgehalt ausgezeichnet sind. Da immerhin mindestens die Hälfte des zu gewinnenden Materials wieder aufgewendet werden muß, um eine Ware vom Heizwert der Braunkohlenbriketts zu gewinnen, und die Kosten der Gesamtanlage sehr beträchtliche sind, so hat sich trotz großer auf das Verfahren verwendeter Mühe bisher noch kein wirtschaftlich einwandfreies Ergebnis damit erzielen lassen.

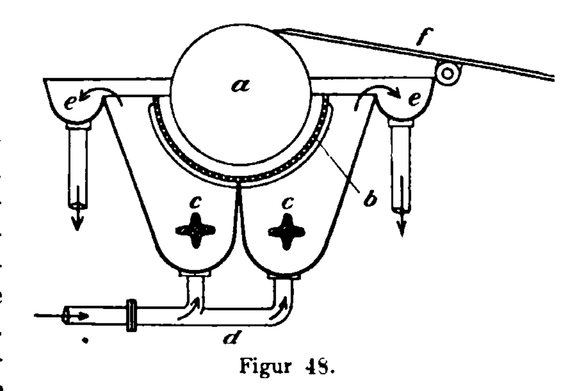
Dagegen ist auf anderem Gebiete ein sehr bemerkenswerter wirtschaftlicher Erfolg der Arbeitsweisen von Graf B. Schwerin erreicht, nämlich auf dem der elektrophoretischen Reinigung von Kaolin und Ton. Die natürlich vorkommenden Tone sind Gemenge der eigentlichen Tonsubstanz mit allerlei Gesteinstrümmern, Quarz, Feldspat, Glimmer, Eisenoxyden, Eisenkies usf.; ihre Trennung vom Ton geschah bisher allein auf dem Wege des Schlämmens mit viel Wasser, wobei die meist gröberen und spezifisch schwereren Verunreinigungen eher zu Boden sinken als der viel feinere Ton. Aus dem oben schon über die Tonsuspensionen Gesagten ergibt sich, daß ihre elektrischen Ladungen auch bei solcher Trennung mitwirken müssen, denn ihr beim Ton besonders hoher Betrag muß das Bestehenbleiben der Tonsuspensionen unterstützen. Man kann nun, wie wir sahen, diese Ladungen noch steigern, wenn man dem Wasser solche Elektrolyte bzw. Kolloide zufügt, welche den elektrischen Gegensatz erhöhen und die Tonsuspensionen beständiger machen, wie einsäuerige Alkalien ohne oder mit Huminsäure, Natronwasserglas oder ähnlichem.[1]) Sind nun, wie es tatsächlich großenteils der Fall ist, die Verunreinigungen des elektronegativen Tons von einem ihm entgegengesetzten elektrischen Verhalten, also elektropositive Suspensionen oder überhaupt von nur schwachen Ladungen gegen sehr verdünnte Alkalien, so wird

[1]) D. R. P. 179086; 181841; 233281; 241177; 249983; 305450.

durch jene Zusätze ihr Absetzen erleichtert oder mindestens nicht erschwert, die Reinigung des Tons durch ein Schlämmverfahren, bei dem ein mit solchen Zusätzen versehenes Wasser benutzt wird, also gefördert. Das ist besonders dadurch der Fall, daß der Ton, der sonst die von ihm umhüllten feinsten Teile der Verunreinigungen in seiner Suspension festhält, durch die erwähnten Zusätze noch feiner zerteilt und dadurch, ähnlich wie es oben schon erwähnt wurde, gezwungen wird, auch jene Teilchen der Fremdstoffe loszulassen, die dann, wenigstens so weit sie elektropositiver Natur sind, sich leichter zusammenballen und zu Boden setzen; es wird also eine fraktionierte Zerlegung eines suspendierten Gemisches bewirkt. Auf solche Weise kann auch bei solchen Tonen, deren gründliche Reinigung durch den einfachen Schlämmprozeß nur unvollkommen gelingt, eine sehr weitgehende Trennung von den für die Keramik besonders gefährlichen Verunreinigungen von Eisenverbindungen, aber zugleich auch von Quarz und dem, namentlich beim Gießverfahren in mancher Beziehung recht störenden, Glimmer erreicht werden.

Die hierdurch schon bewirkte Trennung findet eine willkommene Ergänzung darin, daß man die Abscheidung des Tones aus der gereinigten, die feinsten Teile enthaltenden Tonsuspension nicht mehr der dies nur sehr langsam bewirkenden Schwere überläßt, sondern durch Elektrophorese sehr schnell und gründlich durchführt.[1] Der Strom schlägt aus den Suspensionen den Ton auf der Anode als dicken, auf ihr festhaftenden Brei nieder, und zwar wird für eine gegebene Stromstärke und bei gegebenem Spannungsgefälle nach der Formel auf Seite 124 die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt gegen die Anode getriebene Tonmenge um so größer sein, je höher ihr Potential gegen die Lösung ist, d. h. in je feinerer Verteilung sie sich befindet; also gerade die feinsten Suspensionen eignen sich am besten hierzu; die etwa noch in der Trübe vorhandenen Verunreinigungen aber bleiben, gemäß ihrer geringeren Potentialdifferenz gegen die Lösung, hinter dem Ton zurück.

Zur Ausführung der Operation dient die sogenannte Osmosemaschine;[2]) sie besteht (Fig. 48) aus einem eigenartig gestalteten, gestreckten Trog, der sich nach unten verjüngt. In seinem oberen Teile befindet sich in Richtung seiner Längsachse eine drehbar angeordnete, als Anode geschaltete, zylindrische Walze *a* aus Hartblei gegenüber einer sie umgebenden, einen halben Zylindermantel bildende Messingdrahtnetzkathode *b*. Der zu reinigende Ton wird in einem besonderen Gefäße mit Wasser, dem je nach der Natur des Tones z. B. 38 ccm 10prozentige Wasserglaslösung oder sehr wenig Huminsäure



Figur 48.

und 2,5 ccm 25prozentiges Ammoniak bzw. eine entsprechende Menge Natronlauge auf je 10 l zugesetzt sind, zu einem dünnen Brei aufgerührt; diesen läßt man mehrere Bottiche langsam durchfließen, in deren erstem die Verunreinigungen und in deren späteren die gröberen Tonteile sich absetzen, und führt die dann verbleibende Trübe durch *d* in die Osmosemaschine. Sie tritt nahe einer Stirnseite in den unteren Teil des Apparates ein, wird hier durch die Rührwellen *c* lebhaft aufgerührt gehalten und durchfließt ihn in

[1]) D. R. P. 253429; 253563. Vgl. M. Stoermer, Tonindustriezeitung 1912, Nr. 93; W. R. Ormandy, Transactions Engl. Ceramic Soc. XII (1912/13).
[2]) D. R. P. 258379; 263454; 272383.

der Richtung seiner Längsachse, also senkrecht zur Stromrichtung, um an seinem entgegengesetzten Ende über eine Zwischenwand in einen Nebenkasten *e* zu fließen und aus diesem abzulaufen. Bei dieser Art der Bewegung der Trübe bleibt immer eine genügende Menge Ton zwischen den Elektroden. Während des Durchflusses durch die Osmosevorrichtung schlägt er sich auf dem in die Flüssigkeit tauchenden unteren Teil des Anodenzylinders nieder; durch dessen Umdrehung kommt er aus dem Elektrolyten heraus und wird der Anode durch einen Schaber f als eine zusammenhängende, etwa 8—10 mm dicke Schicht abgenommen und gelangt von hier auf ein Transportband und durch dieses nach einer Strangpresse, welche ihn in verwendungsfertigen Stücken abgibt. Der Wassergehalt des auf der Anode abgeschiedenen Tones beträgt bei plastischem Ton gewöhnlich 15—18, bei Kaolin etwa 35%. Man arbeitet mit 75—100 Volt und einer Anodenstromdichte von höchstens 0,01 Amp./qcm und rechnet für 10000 kg gereinigten Kaolin mit 35% Wassergehalt 250 Kilowattstunden, für Ton von 15—18% Wasser 400 Kilowattstunden. Der Energieverbrauch hängt nach dem oben (S. 124) Gesagten ab einerseits von dem zwischen den abzuscheidenden Tonteilchen und dem Elektrolyten bestehenden Spannungsunterschied und andererseits von der beabsichtigten Gegeneinanderverschiebung der Tonteilchen und des Elektrolyten, d. h. der beabsichtigten Veränderung im Mengenverhältnis von Ton und Lösung zwischen dem angewandten und dem fertigen Tonbrei. In der Wahl der Art und der Konzentration des Elektrolytzusatzes für die verschiedenartigen Tone und dem Grade des Absetzens vor der Osmose kann man das erstere Moment, in der Benutzung verschieden dicken Breis als Ausgangsmaterial das letztere beeinflussen; zudem hat man in der Durchflußgeschwindigkeit der Trübe durch den Osmoseapparat und in den elektrischen Größen weitere Variationsmöglichkeiten, wobei aber daran zu denken ist, daß die Elektrolytkonzentration bei gegebener Stromstärke das Spannungsgefälle auf 1 cm der Strombahn bestimmt. Diese mannigfachen Möglichkeiten erlauben es, bei günstig sich verhaltenden Tonen für die gleiche Leistung auch mit einem geringeren als dem angegebenen Energieaufwande auszukommen. Man kann diesen auf etwa die Hälfte herabsetzen, wenn man die Tonabscheidung statt in der Osmosemaschine in der elektroosmotischen Filterpresse ausführt.[1]) Das hat seinen Grund darin, daß hier die Elektroden einander weit näher stehen als dort, auch die angewandte Stromdichte kleiner ist. Man bevorzugt aber die Osmosemaschine dort, wo man während des Stromdurchganges noch eine Nachreinigung der Tontrübe durch Absetzen von Fremdkörpern anstrebt; in der Filterpresse ist das nicht mehr möglich, sondern werden alle suspendierten Teile, die in eine Kammer gelangen, auf der Anode niedergeschlagen.

Die aus der Osmosevorrichtung ablaufenden, natürlich noch trüben Wässer werden zum Aufrühren neuen Materials immer wieder verwendet, so daß das Verfahren praktisch ohne Abwässer arbeiten kann, wenn die Grubenfeuchtigkeit des Rohtones den Wassergehalt des Endproduktes nicht übersteigt. Es bietet dadurch und durch seinen geringen Raumbedarf und vor allen Dingen durch die Verarbeitbarkeit von Tonen, deren Reinigung vorher nicht gelang, zu außerordentlich reinen, hochplastischen Tonen, die namentlich für die Keramik, daneben aber auch für die Papierfabrikation und die pharmazeutische Industrie sehr wichtig sind, wirtschaftlichen Wert und ist daher in großem Maßstabe zur Kaolinreinigung in Chodau bei Karlsbad und zur Tonreinigung in Staudt bei Montabaur im Westerwald erfolgreich in Betrieb; die großen Vorzüge des Produktes dürften aber für die weitere Verbreitung des Verfahrens sorgen.

Das hierbei verfolgte Prinzip zur feinsten Aufteilung, Reinigung und Abscheidung in Wasser unlöslicher Stoffe kann auch auf manche anderen feinen Sus-

[1]) D. R. P. 266071.

pensionen angewendet werden; sind diese elektropositiv, wie z. B. Korund, so sind kleine Säurezusätze der geeignete Elektrolyt, und die suspendierten Teile werden elektrophoretisch nach der Kathode verschoben. Durch weitgehende mechanische, unter Umständen durch Mitwirkung geeigneter Elektrolytzusätze unterstützte Aufteilung und Abschlämmen der feinsten Teile haben Stoffe wie Karborundum, Zirkonoxyd, Kieselsäure, Speckstein, Steatit in einen Verteilungsgrad gebracht werden können, in dem sie ähnlich plastisch sind, wie Ton. Dadurch konnten auch aus diesen Stoffen z. B. Diaphragmen hergestellt werden.[1]) Speckstein oder Steatit erniedrigen bei so hoher Verteilung ihre Sinterungstemperatur, nicht aber ihre Erweichungstemperatur, so daß aus ihnen geformte Gegenstände dicht gebrannt werden können, was vorher infolge des geringen Abstandes von Sinterungs- und Erweichungstemperatur ohne Zusatz von Fremdstoffen, wie Kaolin, nicht möglich war; die Elektrotechnik aber hat an Gegenständen aus reinem Speckstein erhebliches Interesse. Auch die elektrophoretisch hergestellte, sehr reine Kieselsäure (Osmosil genannt), findet dank ihrer äußerst feinen Verteilung und ihrer hierauf beruhenden hohen Adsorptionsfähigkeit in der Pharmazie wertvolle Anwendung.[2])

Die eben erörterte Möglichkeit der Herstellung von Diaphragmen aus verschiedenen Stoffen gibt die Grundlage zu der oben (S. 133) beschriebenen elektroosmotischen Reinigung von kolloiden Lösungen: in Diaphragmen aus Ton oder Kieselsäure hat man negative, in solchen aus Korund positive Diaphragmen, wobei allerdings zu betonen ist, daß die Dauerhaftigkeit der letzteren bisher noch zu wünschen läßt. Während die Herstellung hochgereinigter, kolloider Kieselsäure auf solchem Wege zunächst nur wissenschaftliches Interesse bietet, scheint das Verfahren für die Reinigung des Zuckers vielleicht wertvoll. Technische Bedeutung hat es bereits für die Reinigung des tierischen Leims[3]) gefunden. Man befreit die Leimlösung zuerst zwischen zwei Diaphragmen, die für Kolloide undurchlässig sind, vom Elektrolytgehalt; das Wesentliche ist nun aber, daß man auch die übrigbleibende Kolloidlösung noch fraktioniert zerlegen kann. Dazu läßt man sie unter erhöhter Spannung durch Diaphragmen hindurchtreten, die für die reine Leimsubstanz, das Glutin, durchlässig, für Farbstoffe und Eiweißstoffe aber undurchlässig sind. Auf die letzteren Diaphragmen kommt es also für die Gewinnung der wertvollen, reinen Leimsubstanz an; Genaueres über ihre Natur ist nicht bekanntgegeben.

Um eine elektroosmotische Vereinigung kolloider Stoffe handelt es sich bei der Anwendung der Elektroosmose in der Gerberei. Der Prozeß des Gerbens, der Lederbildung, beruht nach den wohlbegründeten Ueberlegungen von Th. Koerner[4]) auf einer gegenseitigen Durchdringung zweier Kolloide, des Gerbstoffs und der gequellten Hautteilchen. Dieser Vorgang erfordert sehr geraume Zeit. Ein in einer Gerbstoffauflösung erzeugtes Potentialgefälle kann einerseits den Gerbstoff aus der Lösung nach den Häuten hintreiben, andererseits aber auch die Gegeneinanderverschiebung und damit die gegenseitige Durchdringung der beiden sich vermutlich fällenden Kolloide beschleunigen.[5]) Durch Elektroosmose ist also eine erhebliche Beschleunigung des Gerbprozesses möglich.[6]) Die anfangs unternommenen Versuche zur elektrischen Gerbung scheiterten daran, daß die Gerbstoffe durch die elektrolytischen Vorgänge an den Elektroden zerstört wurden. Auch hier ist eine sachgemäßere Durchführung den Bemühungen

[1]) D. R. P. 274039; 276244; 292334.
[2]) D. R. P. 300303.
[3]) D. R. P. 293188; 293762.
[4]) Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei, I—III (1899 bis 1903), Freiberg bei Craz und Gerlach.
[5]) F. Roever, Ann. Phys. [3] 57, 397 (1896).
[6]) Fölsing, Z. Elektroch. 2, 167 (1895).

der Elektroosmose-Aktiengesellschaft (Graf SCHWERIN) gelungen.[1]) Es werden nämlich die Elektroden sackartig mit geeigneten Diaphragmentüchern umhüllt, während der übrige Bottich die Gerbbrühe enthält; dann werden nur die in dieser Flüssigkeit enthaltenen Elektrolyte, nicht aber der Gerbstoff an die Elektroden gelangen. Hängt man nun die Haut in den Raum zwischen den Diaphragmen, so kann unter dem Einfluß der Elektroosmose die sonst Monate erfordernde Gerbung in 20—24 Stunden durchgeführt werden, und die Qualität des erhaltenen Leders ist mindestens die gleiche wie bei der früheren Art des Gerbens. Dabei hat sich gezeigt, daß nicht nur das Eindringen des Gerbstoffes in die Haut, sondern auch die Bindung des bei der gewöhnlichen Gerbung zunächst nur lose an der Haut adsorbierten Gerbstoffes eine Beschleunigung erfährt. Daraus hat es sich als zweckmäßig ergeben, die Häute unter Strom nur 8—10 Stunden zu behandeln und sie dann in der alten Weise, also durch bloßes Einlegen in die Gerbbrühe, 8—10 Tage weiter zu gerben. Die durch den Strom hervorgerufene, in ihrer Eigenart noch nicht geklärte Veränderung der Haut erlaubt es dann, daß die Haut in der genannten Zeit die zur vollständigen Gerbung erforderliche Menge Gerbstoff aufnimmt und bindet. Die für die einzelne Haut erforderliche elektrische Energie beträgt 2—5 Kilowattstunden. Dadurch erkauft man den Vorteil, die Gesamtmenge der eingelieferten Häute immer sofort verarbeiten zu können und kein Lager großer Mengen ungegerbter oder in den Gerbgruben monatelang liegender Häute zu benötigen, und damit die großen, für solche langfristigen Operationen erforderlichen Anlagen und die Gefahr des Verderbens von Häuten zu vermeiden.

Auch eines Versuches der Anwendung der Beobachtungen über Elektroosmose sei gedacht, welcher allerdings bisher vorwiegend theoretisches Interesse besitzt. In feinen Spalten, z. B. in Sprüngen von Glas oder in engen Kapillaren von Tondiaphragmen, erleiden Silberlösungen Elektrolyse, und zwar derart, daß an der der Anode zugewandten Seite der Kapillaren Silber, an der entgegengesetzten Silbersuperoxyd abgeschieden wird. BRAUN [2]), der diese Erscheinung zuerst beobachtete, bezeichnete sie als E l e k t r o s t e n o l y s e. A. COEHN [3]) glaubt ihre Ursache darin erblicken zu dürfen, daß die elektroosmotische Verschiebung der Lösung gegen die Glaswand fortdauernd an der Austrittsstelle des positiven Stromes aus der Kapillare positiv geladene Flüssigkeitsteilchen von der Glaswand entfernt, während an der Eintrittsstelle vorübergehend negative Ladungen freiliegen. Die Ladungen können dann, wenn sie unter hinlänglicher Spannung stehen, ähnlich wie die einer indifferenten Anode oder Kathode, elektrolytische Vorgänge, in Silbernitrat also Abscheidung von Silbersuperoxyd und Silber, hervorrufen. Immerhin scheint es noch weiterer Untersuchungen zu bedürfen, bevor die Elektrostenolyse als ganz geklärt gelten darf.

---

[1]) D. R. P. 283285; 286678.
[2]) Ann. Phys. [3] 42, 450 (1890); 44, 473 (1891).
[3]) Z. Elektroch. 4, 503 (1898).

Kapitel 8.

Die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

1. Allgemeines.

Wir haben oben in Kapitel 5 gesehen, daß beim Durchfließen eines Stromes durch einen Elektrolyten Spannungsbeträge außer zur Widerstandsüberwindung auch zur Leistung der an den Elektroden vom Strome zu vollbringenden chemischen Arbeit aufzuwenden sind. Näheren Aufschluß gegeben über die Beziehungen der Spannung zu den vom Strome hervorgerufenen chemischen Aenderungen hat die Untersuchung des umgekehrten Vorganges, der Erzeugung elektrischer Energie auf Kosten chemischer Arbeit. Dieser vollzieht sich in Apparaten, welche als galvanische Elemente bezeichnet werden.

Seit VOLTAS klassischen Untersuchungen wissen wir, daß, wenn zwei verschiedenartige Leiter erster Klasse, etwa zwei verschiedene Metalle, in einen oder mehrere — und zwar dann miteinander in Berührung stehende — geeignete Leiter zweiter Klasse eintauchen, zwischen ihnen eine elektrische Spannung besteht. Wird ihr Gelegenheit zum Ausgleich durch einen Schließungskreis gegeben, so fließt in diesem ein galvanischer Strom, und die beschriebene Stromquelle wirkt als ein galvanisches Element, eine galvanische Kette.

Früher glaubte man, daß die EMK dieser Elemente wesentlich durch die mittels des Schließungskreises bewirkte gegenseitige Berührung der beiden verschiedenartigen metallischen Leiter hervorgerufen sei. Die Anwendung des Gesetzes der Erhaltung der Energie auf galvanische Elemente hat aber dargetan, daß die während der Schließung eines solchen in ihm sich abspielenden chemischen Vorgänge die Energiequelle für die im Schließungskreise auftretende elektrische Energie sind. Dieser Sachverhalt ist namentlich durch H. v. HELMHOLTZ klargelegt und eingehend erörtert worden. Eine sehr fruchtbare Vorstellungsweise über den Mechanismus der Stromerzeugung in galvanischen Elementen ist 1889 von W. NERNST [1]) entwickelt worden unter Anlehnung an die Theorien von der elektrolytischen Dissoziation und vom osmotischen Druck. Wir wollen im folgenden diese Theorie unseren Betrachtungen zugrunde legen.

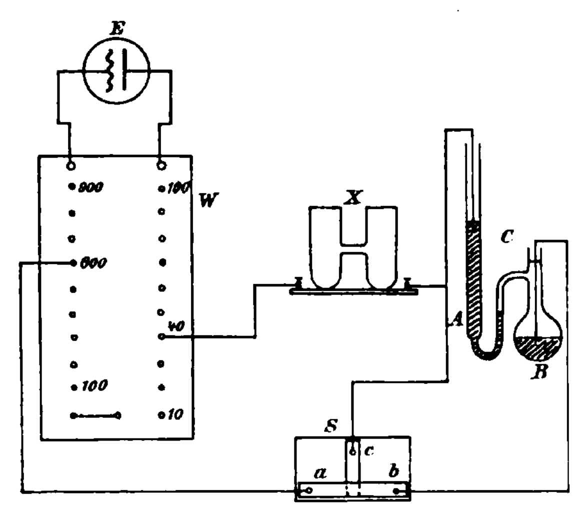
Für die Bestimmung elektromotorischer Kräfte galvanischer Elemente wird das oben (S. 20) beschriebene POGGENDORFFsche Kompensationsverfahren benutzt. Dafür ist eine von W. OSTWALD angegebene Ausführungsform sehr verbreitet.[2]) Die Stromquelle *E* (Fig. 49, folgende Seite), ein Leclanché-Element oder ein kleiner Bleisammler, ist kurz geschlossen durch einen Widerstandskasten *W*, in welchem sich hintereinander geschaltet 9 Widerstände zu je 100 Ohm und 10 Widerstände zu je 10 Ohm, also im ganzen 1000 Ohm, befinden. Die Enden der einzelnen Widerstände sind an Metallstiften und diese in dem Hartgummideckel des Kastens befestigt; von ihnen kann durch Steckkontakte für den Nebenstromkreis die zur Kompensation der zu messenden EMK erforderliche

[1]) W. NERNST, Z. phys. Ch. 4, 129 (1889).

[2]) Vgl. E. MÜLLER, Elektrochemisches Praktikum, 2. Aufl., Dresden 1919, bei Th. Steinkopf, S. 63ff.

Teilspannung in Sprüngen von mindestens $1/100$ der an den Klemmen des Kastens herrschenden Klemmspannung abgezweigt werden. Ist die Stromquelle ein Bleisammler, so kann man an Stelle des Widerstandskastens auch einen gut kalibrierten Gefällsdraht von genügend großem Widerstand (z. B. 1 m langen Platiniridiumdraht von 0,1 mm Dicke) mit Schleifkontakt benutzen.

Als Nullinstrument zur Erkennung der erreichten Kompensation dient ein Kapillarelektrometer C. Außerdem ist im Nebenstromkreise der Schlüssel S angebracht; der federnde Metallstreif $a\,b$ schließt gewöhnlich die Verbindung $b\,c$ und damit das Kapillarelektrometer in sich während Nichtgebrauchs. Im Augenblick der Messung wird $a\,b$ bei a niedergedrückt, damit die Verbindung $b\,c$ geöffnet und das Kapillarelektrometer in den nun zugleich geschlossenen Nebenstromkreis eingeschaltet.



Figur 49.

Das Kapillarelektrometer,[1]) welches in der Fig. 49 in verhältnismäßig zu großem Maßstabe gezeichnet ist, enthält in A und B reinstes, am besten frisch destilliertes Quecksilber und dazwischen verdünnte Schwefelsäure (1 vol H_2SO_4, 6 vol H_2O). Die Zuleitung zu beiden Quecksilbermassen geschieht durch dünne Platindrähte. Die Wirksamkeit des Instruments beruht darauf (vgl. S. 152), daß Zufuhr positiver Ladungen die Oberflächenspannung des Quecksilbers vermindert, solche von negativen Ladungen sie erhöht. Da nun seine Oberflächenspannung das Quecksilber in der Kapillare tiefer stehen läßt als in A, so bedeutet Zufuhr positiver Ladungen zu A ein Ansteigen, diejenige negativer Ladungen ein Sinken des Quecksilbers in der Kapillare. Kompensation ist ungefähr erreicht, wenn eine weitere Aenderung des Abzweigwiderstandes Umkehr in der Bewegungsrichtung des Quecksilbers hervorruft. Mit Hilfe einer mit feiner Teilung versehenen Lupe oder eines kleinen Mikroskopes bestimmt man genau die der angenäherten Unter- und Ueberkompensation entsprechenden Ausschläge; da man sie innerhalb der Grenzen 0,01 bis 0,02 Volt proportional der Entfernung der angelegten Spannung von der zur genauen Kompensation erforderlichen setzen darf, findet man durch Interpolation die letztere.

Mit dieser Anordnung kann man bei sorgfältiger Ausführung der Messungen die gesuchte EMK bis auf 0,001 Volt bestimmen, was für die allermeisten der im folgenden zu behandelnden Messungsergebnisse genügend genau ist.

2. Die osmotische Theorie der galvanischen Stromerzeugung von Nernst.

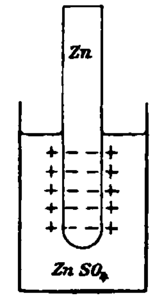
Am längsten bekannt und in ihrem Wesen studiert sind solche galvanischen Elemente, in welchen Metalle die wesentlichen Reagenzien bei den in ihnen während der Stromlieferung sich vollziehenden chemischen Vorgängen sind. Nehmen wir als Typus eines solchen das oben schon erwähnte Daniell sche Element, in welchem Zink in Zinksulfat, Kupfer in Kupfersulfat taucht, und beide

[1]) Eine sehr haltbare Form des Kapillarelektrometers hat R. Luther angegeben: Ostwald-Luther, Physikalisch-chemische Messungen, 4. Aufl., S. 397.

Lösungen durch eine poröse Tonzelle tunlichst vor gegenseitiger Mischung geschützt sind.

Die Beobachtung lehrt, daß, wenn durch die Betätigung dieses Elements 96 500 Coulombs den Stromkreis durchfließen, 1 Grammäquivalent Zink sich löst und 1 Grammäquivalent Kupfer aus der Lösung sich auf dem Kupfer niederschlägt. Dabei fließt der positive Strom im äußeern Schließungskreise vom Kupfer zum Zink und die EMK dieses Elementes beträgt etwa 1,1 Volt.

Da hier Zinkmetall während der Stromlieferung von selbst in seine Ionen übergeht, so wird das Streben dazu stets in ihm vorhanden sein, wenn es mit einer Lösung in Berührung tritt, in welcher Zinkionen bestehen können. Taucht ein Zinkstab etwa in eine wässerige Lösung von Zinksulfat, und sendet er, diesem Streben folgend, Zinkionen in die Lösung hinein, so muß er dies mit einer bestimmten Kraft, einem Drucke tun, dessen Größe von der chemischen Eigenart des Zinks abhängig ist. NERNST nennt ihn die elektrolytische Lösungstension oder den elektrolytischen Lösungsdruck des Zinkes.



Figur 50.

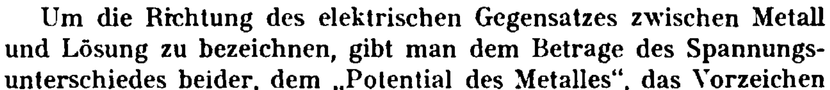
Die Vorstellung vom elektrolytischen Lösungsdruck gibt eine Veranschaulichung für das den chemischen Elementen innewohnende Verbindungsbestreben, soweit dieses zur Entstehung von Ionen, also von gelösten (oder geschmolzenen) Salzen führt. „Die Einführung dieses Begriffes in die Theorie der galvanischen Elemente durch NERNST brachte die große Anschaulichkeit und Einfachheit, die wesentlich mit den Anstoß zu der schnellen Entwicklung der Elektrochemie in den letzten Jahrzehnten gegeben hat."[1]) Im Sinne der neueren Atomtheorie werden wir uns den elektrolytischen Lösungsdruck als einen Dissoziationsdruck zu denken haben, unter dem die Atome bestrebt sind, in Ionen und Valenzelektronen zu zerfallen.

Führt der elektrolytische Lösungsdruck des Zinks zur Aussendung von Zinkionen, so erhält dadurch die Lösung positive Ladungen, und das Zink muß sich, da stets gleich viel positive und negative Elektrizität entstehen muß, negativ laden (Fig. 50). Dadurch aber werden die erst entstandenen Zinkionen mit ihren positiven Ladungen am Zink festgehalten und halten auch ihrerseits dessen negative Ladungen fest, ähnlich wie die auf den Belegungen einer FRANKLINschen Tafel aufgesammelten entgegengesetzten Ladungen sich gegenseitig gebunden halten. In dem vorgedachten Falle werden nun unter dem elektrolytischen Lösungsdruck des Zinks so lange Zinkionen in Lösung gehen, bis die Anziehung der auf dem Zink sich dabei immer vermehrenden negativen Ladungen dem elektrolytischen Lösungsdruck das Gleichgewicht hält. Da die auf 1 Grammäquivalent der Ionen haftenden Ladungen sehr große sind, wird dieser Gleichgewichtszustand schon eintreten, wenn die Menge des in Lösung gegangenen Zinks nur sehr klein ist. Durch die beschriebene Ausbildung einer „elektrischen Doppelschicht" am Zink erlangt dieses eine Spannungsdifferenz, ein bestimmtes elektrisches Potential, gegen die berührende Lösung.

Die in die Lösung eindringenden Metallionen vermehren nun den osmotischen Druck der hier schon vorhandenen Zinkionen. Da dieser aber, wie wir sahen (S. 56), dahin strebt, die Konzentration der Lösung, in welcher er herrscht, zu vermindern, so widersetzt er sich der Konzentrationsvermehrung, welche der elektrolytische Lösungsdruck anstrebt. Solange dieser ihm überlegen ist, wird sich am allgemeinen Gepräge der beschriebenen Erscheinung nichts ändern, nur wird im Grunde genommen nicht der elektrolytische Lösungsdruck für sich, sondern nur seine Differenz gegen den osmotischen Druck die Kraft sein, welche die Ionen aus dem Metall in die Lösung zu treiben sucht.

[1]) F. KRÜGER, Z. Elektroch. 17, 453 (1911).

Es ist nun aber auch der umgekehrte Fall wie beim Zink möglich, welcher sich z. B. beim Kupfer in Kupfersulfat verwirklicht, nämlich daß der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalles kleiner ist als der osmotische Druck seiner Ionen in einer Lösung eines seiner Salze. In diesem Falle kann, wenn das Metall in die Lösung taucht, der osmotische Druck der Ionen sein Streben, ihre Konzentration zu vermindern, betätigen, indem er Metallionen aus der Lösung heraustreibt und aus ihnen auf dem eintauchenden Metall neue Metallteilchen niederschlägt. Jene werden dabei Elektronen aus dem Metall in sich aufnehmen und ihm dadurch eine positive Ladung erteilen (Fig. 51), während die ihnen in der Lösung gegenüber gewesenen Anionen die Lösung um das Metall herum negativ laden. Dadurch kommt hier nun ganz wie im ersten Fall eine elektrische Doppelschicht und damit ein Spannungsunterschied zwischen dem hier positiv geladenen Metall und der negativ sich ladenden Lösung zustande. Gleichgewicht tritt wieder ein, wenn die Anziehung der negativen auf die positiven Ladungen gerade dem Druck, mit dem die letzteren dem Metall erteilt werden, die Wage hält. Dieser Druck ist die Differenz des osmotischen Druckes über den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles.



Figur 51.

Bezeichnet P den elektrolytischen Lösungsdruck eines Metalles, und p den osmotischen Druck der Ionen dieses Metalles in der umgebenden Lösung, so wird also: wenn $P > p$ ist, das Metall negativ, die Lösung positiv elektrisch, wenn $P < p$ ist, das Metall positiv, die Lösung negativ elektrisch. Ist endlich $P = p$ so besteht keine Spannungsdifferenz zwischen Metall und Lösung, das Metall hat das Potential Null.

Um die Richtung des elektrischen Gegensatzes zwischen Metall und Lösung zu bezeichnen, gibt man dem Betrage des Spannungsunterschiedes beider, dem „Potential des Metalles", das Vorzeichen der Ladung des Metalls. Von den Metallen nehmen erfahrungsgemäß ein negatives Potential an die leicht oxydierbaren, unedlen Metalle wie *Al, Mg, Mn, Zn, Cd, Tl, Fe,* ein positives dagegen die schwer oxydierbaren, edlen Metalle wie *Cu, Hg, Ag,* wenn sie in Säuren oder die Lösungen ihrer einfachen Salze tauchen.[1]) Der Umstand, daß Quecksilber von seinen Ionen positiv geladen wird, selbst wenn diese in so geringer Konzentration wie in lufthaltiger, mit Quecksilber in Berührung tretender Schwefelsäure vorhanden sind, bedingt das oben beschriebene Verhalten des Kapillarelektrometers. Die gegenseitige Abstoßung der + Ladungen dehnt die Quecksilberoberfläche, auf welcher sie sich befinden, wirkt also der auf größte Verminderung der Oberfläche hinstrebenden Kapillarität entgegen. Zufuhr positiver Ladungen von außen vermindert daher noch mehr die Kapillarität, während negative Ladungen, solange sie nur die positiven beseitigen, deren Wirkung aufheben und die Kapillarität wieder mehr hervortreten lassen.

Solange nur e i n Metall in die Lösung eines seiner Salze taucht, würde seine elektrolytische Lösungstension bzw. der Ionendruck sich nur in sehr kleinem Umfange durch Ionenübertritt betätigen, da, wie wir sahen, die von diesen

[1]) Da VOLTA seine erste „Kette" in der Weise anordnete, daß er Kupfer, Zink, Schwefelsäure, Kupfer, Zink zu einem Element zusammenfügte, so führte darin das Kupfer die negativen, das Zink die positiven Ladungen ab. Darauf gründete BERZELIUS seine Bezeichnung der unedlen Metalle als der elektropositiven Elemente. Diese Bezeichnungsweise ist von der sehr bald geschehenen Richtigstellung des VOLTAschen Irrtums unberührt geblieben. Ihr zuliebe hat man lange, wie es auch noch in der ersten Auflage dieses Buches geschah, das Vorzeichen der Potentiale von Elektroden nach dem Ladungssinne der Lösung gewählt, dem Zink also ein positives Potential zugeschrieben. Die dadurch aber namentlich für den Anfänger sich ergebenden Schwierigkeiten und Unbequemlichkeiten einer Vorstellung, nach der eine positive Elektrode negativen Strom abgab, wurden so störend, daß die Durchführung der von der Deutschen Bunsengesellschaft empfohlenen Bezeichnungsweise der Potentiale nach dem Ladungssinn der Elektrode unerläßlich wurde.

hervorgerufenen Uebergänge sehr bald zum Stillstand kommen müssen. Sobald man aber zwei Metallstücke, welche verschiedene Potentiale in ihren Lösungen erlangen, so miteinander vereinigt, daß die Lösungen sich berühren, und die Metalle selbst durch eine metallische Leitung miteinander verbunden sind, sobald man also dem Dissoziationsdruck der Metallatome Gelegenheit bietet, sich zu betätigen, indem man einerseits den Ionen ein für sie aufnahmefähiges Medium in dem das Metall berührenden Wasser bietet, andererseits den Elektronen in einen Stromkreis Abfluß verschafft, kurz, sobald man ein galvanisches Element durch einen Stromkreis schließt, so werden im Stromkreise Elektronen von höherem Druck nach der Seite von geringerem Druck strömen und den hier bestehenden Bedarf an Elektronen decken, während die vorher in den Doppelschichten festgehaltenen Ionen freigegeben werden. Ebenso wie vorher aber zwischen Metall und Lösung unter Ionenübertritt eine Spannungsdifferenz sich ausbildete, wird es auch immer wieder geschehen, wenn die dabei erzeugten Ladungen abfließen; so kommt unter den genannten Bedingungen in dem von einem galvanischen Element gespeisten Stromkreise dauernder Strom zustande. Da hierzu, wie man sieht, zwei metallische Stellen von verschiedenem Potentiale erforderlich sind, und der Unterschied dieser Potentiale eben die Elektrizitätsbewegung im Stromkreise veranlaßt, so ist die EMK des galvanischen Elementes offenbar gleich der Differenz zwischen den Potentialen der beiden zur galvanischen Kette vereinigten Metallstücke. Indem diese Potentiale sich dauernd ausgleichen und ihre Potentialdifferenz herabzusinken sucht, werden sie durch die erneuten Ionenübertritte, also durch chemische Aenderungen, auf Kosten chemischer Energie, immer wieder hergestellt.

Betrachten wir nun noch einmal das Daniellsche Element, so ist hier das Potential des Zinks $= -\varepsilon_{Zn}$, das des Kupfers $= +\varepsilon_{Cu}$, ihre Differenz, die EMK des Elementes. Um diese Differenz so zu bilden, daß ihr Wert ohne weiteres ein positives Vorzeichen bekommt, setzt man das Potential des positiven Pols als Diminuenden, also für das Daniellsche Element:

$$+\varepsilon_{Cu} - (-\varepsilon_{Zn}) = +(\varepsilon_{Cu} + \varepsilon_{Zn}).$$

Am Zink ist der freiwillig erfolgende chemische Vorgang

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus,$$

die Quelle des hier auftretenden Potentials; am Kupferpol ist es der ebenfalls freiwillig erfolgende Vorgang

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu + 2\oplus \text{ (streng genommen } Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu).$$

Beide unterstützen einander, so daß hier die Summe der absoluten Werte ihrer Potentiale die EMK des Daniellschen Elementes gibt. Die gesamte in diesem vorgehende chemische Aenderung ist also die folgende:

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + Cu \;;$$

man kann auch, unter Berücksichtigung, daß die von $Cu^{\cdot\cdot}$ verlassenen SO_4'' im Elektrolyten des Elementes den entstehenden $Zn^{\cdot\cdot}$ zur Verfügung sind, Anfangs- und Endzustand bei dem Vorgange durch die Gleichung:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

wiedergeben. Der Unterschied im chemischen Verbindungsstreben bzw. Ionisierungsbestreben von Zink und Kupfer ist also im Grunde die Quelle der EMK des Daniellschen Elementes.

Stellen wir ein anderes Element vom gleichen Typus her, indem wir gegen *Zn* in Zinksulfat *Cd* in Kadmiumsulfat schalten. Das Kadmium lädt sich hierbei

negativ, nur schwächer als Zink, die EMK dieses Elements ist wieder die Differenz der Potentiale der beiden Elektroden. Bilden wir sie wieder wie oben, so ergibt sie sich zu

$$-\varepsilon_{Cd} - (-\varepsilon_{Zn}) = \varepsilon_{Zn} - \varepsilon_{Cd}.$$

Am Zinkpol ist wieder der freiwillig verlaufende Vorgang

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

die Quelle des Potentials. Am Kadmium aber scheiden sich von selbst keine Ionen ab, vielmehr strebt es in die Lösung hinein und sucht sich negativ zu laden. Da aber hier das Potential niedriger ist als am Zink, strömt negative Ladung von letzterem ab durch den äußeren Stromkreis zum Kadmium und überwindet dessen Neigung in Lösung zu gehen, indem sie zwangsweise den Vorgang $Cd^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cd$ herbeiführt. Hierdurch bleibt nur die Differenz der absoluten Werte der Potentiale von Zink und Kadmium für andere Arbeit in diesem Stromkreise zur Verfügung. Der chemische Vorgang, welcher die elektromotorische Betätigung des gedachten Zinkkadmiumelementes hervorruft, ist wiederum

$$Zn + Cd^{\cdot\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + Cd$$

oder, wenn die als die Quelle der $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ anzusehenden Salzmolekeln mit in Betracht gezogen werden,

$$Zn + CdSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cd\ ;$$

der Unterschied im Ionisierungs- bzw. Verbindungsstreben von Zink und Kadmium ist also wiederum das Treibende.

Die EMK eines galvanischen Elementes ergibt sich also aus der Differenz der Einzelpotentiale zweier Metalle oder, allgemeiner gesprochen, zweier Stoffe von verschiedenem, unter Bildung bzw. Verbrauch von Ionen sich betätigenden chemischen Verbindungsstreben.

Quantitativ hängt nun der Betrag des Einzelpotentials von dem Betrage des elektrolytischen Lösungsdruckes und des diesem entgegenwirkenden osmotischen Druckes der in der Lösung bereits vorhandenen Ionen ab. Nehmen wir diesen wiederum für ein Metall zunächst als kleiner an als jenen, so geht während der Stromlieferung Metall vom hohen Niveau des elektrolytischen Lösungsdruckes auf das niedere des osmotischen Druckes herab, und diesem Druckunterschied entspricht der höchste Betrag an elektrischer Arbeit, welcher bei unveränderten äußeren Bedingungen, zumal bei konstanter Temperatur, und unter Ausschluß aller Energieverluste durch den Lösungsvorgang eines Metallatoms zu gewinnen ist. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so ist es möglich, unter Aufwendung des gewonnenen Arbeitsbetrages, also der gewonnenen Strommenge und Spannung, die vorher in den Ionenzustand übergegangenen Metallteile wieder quantitativ auf das Niveau des Metallzustandes emporzuheben. Einen so verlaufenden Vorgang nennt man vollkommen umkehrbar.

Ein Analogon zu dem gedachten Vorgange ist ein solcher, bei welchem eine Gasmolekel mechanische Arbeit leistet, indem sie vom Drucke p_1 auf den Druck p_2 herabgeht. Schließen wir auch hier alle Energieverluste aus und halten die Temperatur konstant (arbeiten wir also isotherm, wie man sagt), so ist die dann vom Gase vollbrachte Arbeit die höchste, welche dieses bei einem Energieübergange zwischen den Drucken p_1 und p_2 leisten kann. Genau diese Arbeit muß wieder aufgewendet werden, soll bei gleichbleibender Temperatur, isotherm, das Gas vom Drucke p_2 auf den Druck p_1 wieder zusammengedrückt werden.

Der höchstmögliche Arbeitsbetrag A, welcher bei dem gedachten vollkommen umkehrbar verlaufenden Gasvorgange zu gewinnen ist, läßt sich folgendermaßen berechnen:

Wenn das Gas vom Drucke p_1 auf den Druck p_2 herabgeht, vermehrt es sein Volumen von v_1 auf v_2. Denken wir uns diese Volumenvermehrung in einer sehr großen Anzahl sehr kleiner Intervalle jedesmal um den Betrag dv fortschreitend, so wird im ersten dieser Intervalle anfangs der Druck p_1 herrschen, und wir können dv so klein nehmen, daß nach erreichter Ausdehnung um dv immer noch annähernd p_1 herrscht. Dann ist die vom Gase durch diese Ausdehnung geleistete Arbeit $a = p_1 \cdot dv$. In den folgenden Abschnitten wird aber dies immer weniger genau gelten, indem ja der Druck des Gases mit seiner Ausdehnung immer kleiner wird und stetig von p_1 auf p_2 abnimmt. Bezeichnen wir diese veränderlichen Drucke mit p, so wird die während des ganzen Prozesses zu gewinnende Arbeit A die Summe der sehr vielen kleinen Beträge $p\,dv$ sein, in denen p von p_1 auf p_2 abnimmt. Wollen wir also vom Volumen v_1 auf v_2 gelangen, so leistet hierbei das Gas die Gesamtarbeit

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv. \tag{1}$$

Um das Integral aufzulösen, berücksichtigen wir, daß nach den Gasgesetzen $pv = RT$ ist, wo T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante ist, welche einen bestimmten Wert erhält, wenn v das Volumen von 1 Mol eines Gases ist. Wir wollen annehmen, daß es in der Tat 1 Mol eines Gases war, welches von p_1 auf p_2 herabging.

Setzt man nun in dem für A entwickelten Integral

$$p = \frac{RT}{v},$$

so ergibt sich

$$A = RT\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{2}$$

Da nun aber bei gleicher Temperatur für Gase

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

ist, so folgt:

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{3}$$

Dies ist der höchstmögliche Arbeitsbetrag, welchen man gewinnen kann, wenn ein Mol eine Gases vom Drucke p_1 isotherm und umkehrbar auf den Druck p_2 herabgeht.

Wollen wir nun den analogen Fall betrachten, daß wir elektrische Arbeit gewinnen dadurch, daß ein Metallatom vom elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles P auf den osmotischen Druck der Ionen p herabgeht, so wird $A = \varepsilon \cdot b$, wo ε die bei diesem Vorgange zu gewinnende Spannung, b die beim Uebergang eines Metallatoms in ein Ion auftretende Ladungsmenge bedeutet. Wir erhalten also

$$\varepsilon \cdot b = RT \ln \frac{P}{p}. \tag{4}$$

Wollen wir ε in Volt messen, so ist b wenn das Metall n-wertig ist $= nF$, wobei F wieder das elektrochemische Aequivalent 96 500 Coulombs bedeutet. Dann lautet unsere Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P}{p}. \tag{5}$$

R haben wir oben (S. 57), wenn der Vorgang sich auf eine Grammolekel eines Gases erstreckt, und wir den Arbeitsbetrag in cal messen, zu 1,987 gefunden. Da ein Grammion eines Metalles das völlige Analogon einer Gasmolekel ist, so haben wir hier diesen Wert für R nur in elektrisches Maß umzurechnen. Früher (S. 12) ergab sich 1 Volt $\times$ 1 Coulomb = 0,239 cal (genauer 0,23872 cal), d. h. 1,987 cal = 8,324 Volt $\times$ Coulomb. Setzen wir diese Werte oben ein und gehen durch Division mit 0,4343 von den natürlichen Logarithmen zu den dekadischen über, so ergibt sich:

$$\varepsilon = \frac{8{,}324 \cdot T}{0{,}4343 \cdot n \cdot 96500} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt}$$

$$= \frac{0{,}00019856 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt oder abgerundet: } = \frac{0{,}0002 \cdot T}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \cdot$$

Nehmen wir eine bestimmte Temperatur, z. B. die gewöhnliche Temperatur von 18° = 273,09 + 18° abs. an, so wird für diese

$$\varepsilon = \frac{0{,}057732}{n} \cdot \log \frac{P}{p} \text{ Volt, abgerundet} = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.} \tag{6}$$

Hierdurch ist bei 18° das Potential eines n-wertigen Metalles vom elektrolytischen Lösungsdruck P gegeben gegenüber einer Lösung, in welcher der osmotische Druck seiner Ionen den Betrag p besitzt.

Es ist noch zu berücksichtigen, daß die Druckwerte P und p (zum Unterschiede vom Gasdruck) gerichteten Kräften entsprechen. Um die Richtung ihrer Wirkung zum Ausdruck zu bringen, haben wir oben das Vorzeichen des Potentials nach dem Ladungssinn der Elektrode festgesetzt. Diese wird, wie wir oben sahen, negativ für den Fall, daß $P_1 > p_1$, $\log \frac{P}{p}$ also positiv ist. Für diesen Fall ist also das Potential einer Metallelektrode gegeben durch

$$\varepsilon_1 = -\frac{0{,}058}{n} \log \frac{P_1}{p_1}. \tag{7a}$$

Ist $P_2 < p_2$, so wird $\log \frac{P}{p}$ negativ, der rechte Ausdruck also positiv:

$$\varepsilon_2 = +\frac{0{,}058}{n} \log \frac{P_2}{p_2}; \tag{7b}$$

das entspricht der oben erörterten Auffassung, nach der wir für positiv sich ladende Metalle $P_2 < p_2$ anzunehmen haben.

Die hier entwickelte Formel für das Potential einer Metallelektrode, deren allgemeine Grundform in Formel (5) zum Ausdruck kommt, ist von W. Nernst entwickelt; sie ist für die weiteren Betrachtungen grundlegend.

Die nach den oben (S. 153) gemachten Angaben zu bildende Differenz zweier so bestimmten Potentiale ergibt die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette.

Die im einzelnen aus ihr sich ergebenden Folgerungen sollen nun näher betrachtet werden.

3. Konzentrations- und Flüssigkeitsketten.

a) Die Konzentrationsketten im allgemeinen.

In der Nernstschen Formel (5) bedeutet P eine für ein gegebenes, praktisch reines Metall bei konstanter Temperatur konstante Größe, p hingegen ist eine je nach der Konzentration der Metallsalzlösung veränderliche Größe. Da wir wissen, daß der osmotische Druck, den eine gelöste Substanz ausübt, ihrer Konzentration

proportional ist, so ist, wenn wir mit c die Konzentration der Metallionen, und zwar in Grammionen in 1 Liter gemessen, bezeichnen: $p = Kc$ wobei K eine Konstante ist. Setzen wir dies in die NERNSTsche Formel ein,[1]) so wird, wenn wir ein negatives Vorzeichen als das für ein Metallpotential typische ansehen:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{P}{Kc} = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{P}{K} + \frac{RT}{nF}\ln c. \tag{8}$$

Im ersten dieser Summanden stehen für konstante Temperaturen nur konstante Größen; er ist also dann selbst eine Konstante. Ihre Bedeutung erhellt daraus, daß für $c = 1$,

$$-\varepsilon_0 = -\frac{RT}{nF}\ln\frac{P}{K} \tag{9}$$

wird, d. h. dieser Ausdruck bedeutet das Potential eines Metalles vom elektrolytischen Lösungsdruck P gegen eine Lösung dieses Metalles, welche 1 Grammion von ihm in 1 Liter enthält. Diese Größe hat man das elektrolytische Potential des Metalles genannt. Aus (9) und (8) ergibt sich:

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 + \frac{RT}{nF}\ln c \tag{10}$$

oder für 18° C wieder

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 + \frac{0{,}058}{n}\log c. \tag{10a}$$

Wenn nun die Metallpotentiale unter Umständen auch positive Werte annehmen, so liegt dies, wie wir sahen, wesentlich an dem Betrage von P; die Aenderung, des Vorzeichens wird also in demjenigen Summanden hervortreten, welcher durch P bestimmt ist, also in ε_0; dieses hat für unedlere Metalle ein negatives Vorzeichen, für diese gilt also Gleichung (10a). Für edlere Metalle wird ε_0 positiv, für solche gilt also

$$\varepsilon = +\varepsilon_0 + \frac{0{,}058}{n}\log c. \tag{10b}$$

Die Gleichungen (10a) und (10b) besagen, daß der Einfluß der Ionenkonzentration der Lösung auf ein Metallpotential in der gleichen Richtung wirkt; in dieser Hinsicht gilt allgemein, wie man erkennt, für ein Metallpotential die Beziehung, daß es mit abnehmender Konzentration der Metallionen negativer wird; hat ε_0 einen negativen Wert, so wird dieser dann um einen geringeren Betrag vermindert, hat es einen positiven Wert, so wird er dann um einen geringeren Betrag vermehrt, als es für höhere Werte von c der Fall wäre.

Diese Formeln ergeben nun ohne weiteres, daß zwischen zwei Stücken des gleichen Metalles, die in verschieden konzentrierte Lösungen seiner Salze tauchen, eine Potentialdifferenz auftreten muß. Ketten, deren elektromotorische Kraft auf solche Weise zustande kommt, heißen Konzentrationsketten. Seien c_1 und c_2 die Konzentrationen, welche die Ionen eines Metalles vom elektrolytischen Potential ε_0 in zwei Lösungen besitzen, und sei $c_1 > c_2$, so besteht zwischen ihnen die Potentialdifferenz:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{0{,}058}{n}\log\frac{c_1}{c_2} = \text{EMK}, \tag{11}$$

wobei das Vorzeichen besagt, daß die Potentialdifferenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ negativ ist, indem an der Stelle, wo das Potential ε_2, also die kleinere Konzentration c_2 herrscht, der negative Pol der Kette sich befindet für deren elektromotorische Betätigung nach dem äußeren Stromkreise hin. Im Innern der Kette fließt der negative Strom

[1]) Diese Entwickelung nach E. MUELLER, Elektrochem. Praktikum, 2. Aufl., S. 69 u. 70.

in der Richtung von der konzentrierteren nach der verdünnteren Lösung, also in der gleichen Richtung, in welcher der osmotische Druck des gelösten Salzes abnimmt.

Eine Konzentrationskette kann man etwa folgendermaßen praktisch herstellen: Ein senkrecht stehendes, zylindrisches Glasrohr ist an seinem unteren Ende durch einen Stopfen verschlossen, durch den ein Metallstab hindurchgeführt ist; dieser wird mit der konzentrierten Lösung eines seiner Salze übergossen, und diese dann vorsichtig mit einer gleichartigen und verdünnten Lösung überschichtet, in welche die zweite Elektrode aus dem in der Lösung vorhandenen Metalle eintaucht. Die in einer solchen Kombination vor sich gehenden Prozesse suchen, die zwischen der oberen und der unteren Lösung bestehenden Konzentrationsunterschiede auszugleichen; aus der konzentrierten Lösung scheiden sich daher, dem osmotischen Drucke folgend, Metallionen auf der Elektrode aus, ihr positive Ladungen erteilend, während aus der in die verdünntere Lösung tauchenden Elektrode Metallatome positiv geladen als Ionen übertreten, auf der Elektrode negative Ladungen zurücklassend. So wird die letztere der negative Pol der Kette. [1])

b) Flüssigkeitsketten.

In der oben beschriebenen Kombination ist außer an den Stellen, wo die Elektroden die Lösungen berühren, noch die Berührungsfläche der beiden Lösungen eine Stelle, an welcher elektromotorische Kräfte auftreten können. Deren Zustandekommen hat namentlich W. NERNST [2]) theoretisch und experimentell behandelt.

Wird eine konzentrierte Lösung eines Stoffes mit einer verdünnteren überschichtet, so treibt der osmotische Druck die gelösten Teile, der Schwere entgegen, aus jener allmählich in diese hinüber, es erfolgt Diffusion so lange, bis die vorhandenen Konzentrationsunterschiede sich ausgeglichen haben. Ist der gelöste Stoff ein Elektrolyt, so befinden sich in der Lösung seine Ionen und suchen jedes für sich, gleich wie unabhängige Molekeln, dem auf sie wirkenden osmotischen Druck zu folgen. Sie werden dies um so leichter können, je beweglicher sie sind, je größer also ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist. Da diese nun im allgemeinen für Kation und Anion eines Salzes eine verschiedene ist, wird das schneller wandernde Ion dem anderen vorauseilen, bzw. es werden in jedem Augenblicke zunächst mehr Ionen der einen als der anderen Art durch die Grenzfläche treten. Seien die schneller wandernden Ionen etwa die Kationen, so wird auf diese Weise die verdünntere Lösung sich positiv laden, während die im Nachtrab verbleibenden Anionen der konzentrierteren eine negative Ladung erteilen. Diese Ladungen werden aber durch elektrostatische Anziehung die ersteren gebunden halten und einem dauernden Voraneilen der einen Ionenart entgegenwirken, während die andere Ionenart zu beschleunigtem Wandern veranlaßt wird. So werden sehr bald beide Ionenarten in äquivalenter Menge durch die Grenzfläche treten, aber nur indem hier dauernd zwischen beiden Seiten eine „elektrische Doppelschicht" sich ausbildet. Wenn man beiden auf deren Seiten sich ausbildenden Ladungen Gelegenheit gibt, sich durch einen Schließungskreis auszugleichen, so wird, da der Grund für das Zustandekommen dieses Spannungsunterschiedes fortbesteht, eine solche Flüssigkeitskette Strom liefern.

Den Betrag der elektromotorischen Kraft einer solchen finden wir durch folgende Ueberlegung:

---

[1]) Zahlreiche hübsche Versuche, die diese Erscheinungen erläutern, beschreibt G. GRUBER, Z. phys. u. chem. Unterricht **28**, 313 ff. (1915); auch die merkwürdige Erscheinung des „autogenen Bleibaums", d. h. die Abscheidung von Bleikristallen auf Blei in einer Bleinitratlösung, gehört in dieses Gebiet (A. THIEL, Ber. d. D. chem. Ges. **53**, 1066 [1920]).

[2]) Z. phys. Ch. **2**, 617 (1888); **4**, 129 (1889).

Sei in dem fraglichen Elektrolyten n die Ueberführungszahl des einwertigen Anions, also $(1-n)$ die des ebenfalls einwertig gedachten Kations, so wird in der Flüssigkeitskette Arbeit dadurch gewonnen, daß durch die größere Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions der in der Richtung des höheren osmotischen Druckes nach dem niederen zu erzielende Arbeitsbetrag größer ist als der, welcher zum Transport des anderen Ions in der entgegengesetzten Richtung während des Stromflusses aufzuwenden ist. Ist das Kation das schneller wandernde Ion, so werden, wenn 96500 Coulombs durch die Kette fließen, $(1-n)$ Kationen vom osmotischen Drucke p_1 auf den Druck p_2 herabgehen; dadurch wird die höchstmögliche Arbeit $(1-n)\, RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ gewonnen. Gleichzeitig müssen sich n Anionen in entgegengesetztem Sinne bewegen, ist also die Arbeit $n\, RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ zu leisten. Verfügbar bleibt also der Betrag:

$$\varepsilon \times 96500 = (1-n)\, RT \ln \frac{p_1}{p_2} - n\, RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{12}$$

Früher (S. 83) wurde entwickelt, daß $\frac{1-n}{n} = \frac{l_K}{l_A}$, also $n = \frac{l_A}{l_K + l_A}$ ist; setzt man dies ein, gibt R den oben berechneten Wert und geht auf dekadische Logarithmen über, so erhält man für die EMK einer Flüssigkeitskette mit einwertigen Ionen:

$$\varepsilon = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot 0{,}0002\; T \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot 0{,}0002\; T \log \frac{c_1}{c_2}. \tag{13}$$

Ist, wie vorausgesetzt, $l_K > l_A$, so ist ε positiv, d. h. von der Stelle, von deren Potential wir bei unserer Betrachtung ausgingen, also von der verdünnteren Lösung, sucht positiver Strom in den äußeren Stromkreis zu gelangen. In der Kette selbst fließt der positive Strom von der Lösung mit dem höheren osmotischen Druck p_1 nach der Lösung mit dem niederen osmotischen Druck p_2; ist aber $l_A > l_K$, so geht dieser in der entgegengesetzten Richtung. Je größer $l_K - l_A$ ist, um so höhere Beträge erlangt die EMK einer Flüssigkeitskette.

Ein solche von verhältnismäßig hohem Betrage kann man gewinnen, wenn man in ein H-Rohr, welches an seinem unteren Ende Platindrähte eingeschmolzen enthält, auf beide Seiten Quecksilber bringt, und dieses mit 0,1-n-KCl-Lösung übergießt. Schichtet man auf diese nun auf einer Seite 0,01-n-KCl, auf der anderen Seite 0,1-n-HCl, und dann über beide 0,01-n-HCl, so daß man also im ganzen hat:

$$Hg \mid 0{,}1\; KCl \overset{\text{I}}{\mid} 0{,}01\; KCl \overset{\text{II}}{\mid} 0{,}01\; HCl \overset{\text{III}}{\mid} 0{,}1\; HCl \overset{\text{IV}}{\mid} 0{,}1\; KCl \mid Hg,$$
$$+ \leftarrow$$

so sind die Elektroden einander ganz gleich; an der Grenzfläche I kann nur eine kaum merkliche EMK zustande kommen, da für KCl sehr nahe $n = 0{,}5$, d. h. $l_K = l_A$ also $l_K - l_A = 0$ ist, und an den Grenzflächen II und IV haben wir die gleichen, aber an beiden Stellen entgegengesetzt gerichteten Potentialunterschiede (vgl. die Formel 14), die hier auftretenden Werte der EMK heben sich also auf, und es bleibt nur die Grenzfläche III, an welcher ein in Hinblick auf die hohe Wanderungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$ verhältnismäßig beträchtilcher Potentialunterschied auftreten wird. Beobachtet wurde hierfür 0,0357 Volt, und zwar lag, wie zu erwarten war, der +Pol auf der Seite der verdünnteren Lösung. Für andere Elektrolyte als starke Säuren werden die Spannungsbeträge von Flüssigkeitsketten sehr viel unter dem angegebenen Werte liegen.

Im allgemeinen entstehen, wenn zwei Lösungen verschiedener Salze einander berühren, durch die Verschiedenheiten der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen Flüssigkeitsketten, welche wir bei obigem Beispiel für die Berührung

von HCl und KCl schon erwähnten. Die Berechnung der EMK derartiger Ketten gestaltet sich nur dann relativ einfach, wenn in den sich berührenden Lösungen die Gesamtkonzentration der Ionen gleich, also $p_1 = p_2$ ist. Für die EMK solcher Flüssigkeitskette gilt [1]):

$$\varepsilon = 0{,}0002\, T \log \frac{l'_K + l''_A}{l''_K + l'_A}, \tag{14}$$

wo l'_K und l'_A die Beweglichkeiten der Ionen des einen Elektrolyten l''_K und l''_A diejenigen der Ionen des anderen Elektrolyten sind, wenn diese alle einwertig sind. Wenn sie alle gleich- und m-wertig sind, ist die rechte Seite der Formel durch m zu dividieren. Haben beide Salze ein Ion gemeinsam und sind sie gleich dissoziiert, so ist, wenn ihre Leitvermögen in den vorliegenden Lösungen λ_1 und λ_2 sind:

$$\varepsilon = 0{,}0002\; T \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \text{ [2])}. \tag{15}$$

Das Auftreten von Flüssigkeitsketten hat auch eine bemerkenswerte allgemeine Bedeutung. In der Kette aus Chlorkalium und Salzsäure, wie sie eben beschrieben wurde, hat das Quecksilber an den Polen keine andere Bedeutung, als daß es den Strom, den die Kette liefert, in einen äußeren Stromkreis überzuleiten gestattet. Würde man beide Quecksilbermassen etwa durch ein die unteren Enden des H-Rohres verbindendes Rohr miteinander zusammentreten lassen, so würde im Quecksilber der Strom der Flüssigkeitskette kurz geschlossen sein. Für das Zustandekommen des Stromes aber ist das Quecksilber ganz belanglos; ließe man es weg, so würde sich in dem gedachten Verbindungsrohre 0,1-n-KCl-Lösung befinden, und über ihr die Flüssigkeitskette sich genau so aufbauen wie früher, d. h. in einem Ringrohre, welches

$$\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{0{,}01\text{-}n\text{-}HCl} \\ \hline 0{,}01\text{-}n\text{-}KCl & 0{,}1\text{-}n\text{-}HCl \\ \hline \multicolumn{2}{c}{0{,}1\text{-}n\text{-}KCl} \end{array}$$

enthielte, würde nun die untere Chlorkaliumlösung die Flüssigkeitskette kurz schließen; es würde in dieser nach wie vor Strom fließen, nur könnten wir ihn mit den gewöhnlichen, einen äußeren, metallisch leitenden Stromkreis voraussetzenden experimentellen Mitteln nicht wahrnehmen. Er wird aber sofort erkennbar, wenn man das gedachte Glasringohr mit seiner inneren Oeffnung über einen an einem Faden aufgehängten Magneten schiebt: der im Ringrohr fließende Strom lenkt alsbald den Magneten ab.[3]) Wir haben es also hier mit einer Strombahn im Elektrolyten zu tun, die ganz ohne metallische Elektroden besteht; die alte VOLTAsche Vorstellung, nach der Metalle für das Zustandekommen eines galvanischen Stromes Bedingung sein sollten, wird also hierdurch, soweit das überhaupt noch nötig, auf das bündigste widerlegt.

c) Konzentrationsketten im einzelnen.

Kehren wir nun zu den Konzentrationsketten zurück, so ist zu deren EMK jedenfalls der Betrag der zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen herrschenden Flüssigkeitskette zu addieren. So ergibt sich, wenn wieder nur an einwertige Ionen gedacht wird, für 18°

$$\varepsilon = -0{,}058 \left[\log \frac{c_1}{c_2} - \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \log \frac{c_1}{c_2} \right] = -0{,}058 \frac{2 l_A}{l_K + l_A} \log \frac{c_1}{c_2}. \tag{16}$$

[1]) M. PLANCK, Ann. Phys. [3] **40**, 561 (1890); vgl. auch P. HENDERSON, Z. phys. Ch. **59**, 118 (1907).
[2]) G. N. LEWIS u. L. W. SARGENT, Jour. Am. Chem. Soc. **31**, 363 (1909).
[3]) F. DOLEZALEK u. F. KRUEGER, Z. Elektroch. **12**, 669 (1906).

Je nachdem $l_A > l_K$, also $2 \times l_A > l_K + l_A$ ist, oder das Gegenteil eintritt, vermehrt oder vermindert die Flüssigkeitskette die Spannung der Konzentrationskette, mit der sie im ersten Falle gleiche, im zweiten aber entgegengesetzte Stromrichtung besitzt.

Für den Fall, daß es sich um mehrwertige bzw. verschiedenwertige Ionen handelt, wird die Berechnung der Flüssigkeitsketten schwieriger; man ist daher bestrebt, tunlichst ihre EMK durch die Versuchsanordnung auf verschwindende Werte herabzudrücken. Ein Weg hierzu ist von NERNST [1]) angegeben und besteht darin, daß, wenn es sich z. B. um Konzentrationsketten eines Schwermetallions handelt, man die beiden miteinander in Berührung zu bringenden Lösungen statt mit reinem Wasser mit der Lösung eines Alkalisalzes in überschüssiger Konzentration herstellt, welches mit dem vorliegenden Metallsalz das Anion gemeinsam hat. Dann besitzen die beiden aneinander grenzenden Lösungen insgesamt einen nur geringen Konzentrationsunterschied, und es beteiligen sich die Ionen des Schwermetallsalzes nur in geringfügigem Maße an der Stromleitung durch die Grenzfläche ihrer beiden Lösungen. Da gerade durch die Uebernahme des Stromtransports von seiten des Metallsalzes die Flüssigkeitskette zustande kommt, wird durch diesen Kunstgriff ihr Betrag auf ein unmerklich kleines Maß erniedrigt.

In ähnlicher Weise ist praktisch oder wenigstens annähernd die Beseitigung von Flüssigkeitsketten möglich durch Zwischenschalten einer möglichst konzentrierten (gesättigten) Lösung von Salzen, deren Kation oder Anion nahezu gleich schnell wandern, z. B. durch gesättigte Chlorkaliumlösung oder noch besser (für neutrale und saure Lösungen) durch gesättigte Ammoniumnitratlösung.[2]) Die Anordnung geschieht in solchem Falle so, daß die die Elektroden umgebenden Lösungen in zwei getrennten Gefäßen, die Zwischenlösung in einem dritten sich befinden, und jene mit diesem durch kleine Heber verbunden sind, deren Schenkel unten mit Papierpfröpfchen verschlossen und die mit der zur entsprechenden Elektrode gehörenden Lösung beschickt sind.

Darf nach der Anordnung der Kette die EMK von Flüssigkeitspotentialen in ihr vernachlässigt werden, so kann man zu der einfacheren Formel (11) für die Konzentrationsketten zurückgreifen. Die Formel kann man zur Vorausberechnung der EMK von Konzentrationsketten nach bekannten Konzentrationswerten oder bei ermitteltem Wert der EMK zur Feststellung des Verhältnisses $\frac{c_1}{c_2}$ verwerten.

Die Kette $Ag \mid {}^1/_{10}\text{-}n\text{-}AgNO_3 \mid {}^1/_{100}\text{-}n\text{-}AgNO_3 \mid Ag$ läßt für ε den Betrag von 0,054 Volt bei 18° voraussagen, da, soweit man aus der Leitfähigkeit schließen kann, in $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung 8,7 mal soviel Silberionen als in $^1/_{100}$-Silbernitratlösung vorhanden sind. Wird je ein Silberdraht in die beiden, in zwei nebeneinander stehenden Gläschen befindlichen Lösungen eingetaucht, welche zugleich einige Prozente von $NaNO_3$ enthalten, und werden die Gläschen durch einen Heber, in welchen die gleiche $NaNO_3$-Lösung sich befindet, miteinander in Verbindung gesetzt, so beobachtet man 0,055 Volt.

Taucht eine Silberelektrode in eine 0,05-normale Silbernitratlösung, und setzt man dieser so viel Cyankali zu, daß sie davon $^1/_1$-normal wäre, und schaltet diese Elektrode gegen eine andere in $^1/_1$-normale Silbernitratlösung tauchende Silberelektrode zu einer Kette, so ist deren EMK = 1,327 Volt[3]) In der hier untersuchten cyankalischen Lösung befindet sich das Silber infolge der Anwesenheit des großen Ueberschusses an Cyankali im wesentlichen in Gestalt des Salzes K_3AgCy_4. Ein komplexes Anion wie das dieses Salzes denkt man sich,

[1]) Vgl. S. BUGARSKY, Z. anorg. Ch. **14**, 150 (1897); R. ABEGG und E. BOSE, Z. phys. Ch. **30**. 545 (1899); O. SACKUR, Z. Elektroch. **7**, 781 (1901).

[2]) N. BJERRUM, Z. phys. Ch. **53**, 428 (1905); A. C. CUMMING u. R. ABEGG, Z. Elektroch. **13**. 17 (1907).

[3]) G. BODLÄNDER und W. EBERLEIN, Z. anorg. Ch. **39**. 244 (1904).

wie oben dargetan (S. 76), im Gleichgewicht mit einer gewissen kleinen Konzentration der zugehörigen Metallionen, also hier $AgCy_4''$ neben wenig Silberionen. Deren Betrag ergibt sich aus der EMK obiger Kette zu $8 \cdot 10^{-24}$ Grammionen Silber in 1 Liter.[1]) Aehnlich wie hier sind stets Metallelektroden, welche in die Lösung eines ihrer Komplexsalze tauchen, erheblich negativer, d. h. unedler als gegen die Lösungen einfacher Salze des Metalles.

Befindet sich ein Metall in Berührung mit der gesättigten Lösung eines seiner Salze, so ist zu erwarten, daß für gegebene Temperatur sein Potential konstant ist, da dann die Konzentration der Metallionen in der Lösung als konstant zu setzen ist. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß letzteres nicht ganz streng gilt, daß vielmehr die Konzentration einer gesättigten Lösung für ein gegebenes Lösungsmittel nicht allein durch die Temperatur und die Art des gelösten Stoffes gegeben ist, sondern auch von dessen Oberflächenentwicklung abhängt und mit zunehmender Größe von dieser, also mit wachsendem Grade seiner Verteilung größer wird; mit diesem wird also das Potential eines Metalles gegen eine gesättigte Salzlösung positiver.[2]) Hat man es mit leichter löslichen Salzen zu tun, die in größeren Kristallen aus ihren Lösungen sich abscheiden, so bewirkt auch deren mit gewöhnlichen Mitteln vorgenommene mechanische Verkleinerung keine merkliche Aenderung in der Konzentration ihrer für bestimmte Temperaturen gesättigten Lösungen. Anders ist es mit den meist durch Fällung hergestellten schwer löslichen Stoffen. Bei ihnen können, je nach der Art, insbesondere nach der Temperatur und den Konzentrationsverhältnissen, unter denen die Fällung geschieht, sehr bedeutende Unterschiede im Verteilungsgrade und damit in der Löslichkeit auftreten. Wenn auch im allgemeinen sehr fein verteilte Salze mit der Zeit unter der gesättigten Lösung von selbst in die schwerer löslichen gröberen Verteilungen sich umkristallisieren, Metalle in Berührung mit solchen Lösungen also in ihrem Potential negativer werden, so ist doch immer, zumal

---

[1]) Vergleicht man hiermit das auf mehrfachen Wegen wahrscheinlich gewordene Ergebnis, daß ein Grammatom eines Elementes der Masse von 10^{24} einzelnen Atomen entspricht, so folgt, daß in 1 Liter obenerwähnter Silbercyankaliumlösung nur noch 8 einzelne Silberionen vorhanden wären. Würde man dieses Liter in 10 Teile zu je 100 ccm teilen, so enthielten zwei derselben kein Silberion. Da nun aber das Potential der gedachten Lösung mit jeder beliebigen Menge derselben erhalten werden kann, ist, streng genommen, damit die Annahme unvereinbar, daß die Silberionen für das Potential bestimmend, dieses also hier durch den Vorgang $Ag \rightarrow Ag^{\cdot} + \ominus$ bedingt wäre. Auch durch die Vorstellung, daß in jedem Augenblick aus den komplexen Ionen immer kleine Mengen von Silberionen erzeugt würden, und diese sehr schnell wieder zu jenen zusammenträten, so daß also zwar im ganzen immer nur die oben berechnete kleine $Ag^{\cdot}$-Konzentration herrscht, aber doch in raschem Wechsel an den verschiedensten Stellen der Lösung Silberionen vorübergehend auftauchen, beseitigt man die Schwierigkeiten nicht, da, wie F. Haber (Z. Elektroch. **10**, 433 und 773 (1904)) berechnet hat, die Geschwindigkeit, mit welcher diese abwechselnden Zersetzungen und Neubildungen zu erfolgen hätten, außerordentlich viel größer sein müßte, als die höchste uns bekannte Geschwindigkeit, die Lichtgeschwindigkeit. Es ist vielmehr nach Haber sehr wahrscheinlich, daß der Vorgang $Ag + 4\,Cy' \rightarrow AgCy_4''' + \ominus$ das Potential des Silbers in cyankalischer Lösung bestimmt. Freilich hat dieses auch dann den gleichen Betrag, als ob es von jener winzigen Silberionenkonzentration bestimmt würde. In dem Gleichgewicht $AgCy_4''' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 4\,Cy'$ ist $c_{Ag^{\cdot}} = k' \frac{c_{AgCy_4'''}}{(c_{Cy'})^4}$. Setzt man dies in den Ausdruck $\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{P_{Ag}}{k'' c_{Ag^{\cdot}}}$ ein, in welchem k'' ein die Beziehung des osmotischen Druckes zur Konzentration darstellender Faktor ist, und setzt man $k' \cdot k'' = k$, so wird $\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{P_{Ag^{\cdot}} (c_{Cy'})^4}{k \cdot c_{AgCy_4'''}}$. In ähnlicher Weise dürften sich ganz allgemein die Potentiale eines Metalles gegen seine Komplexsalzlösungen darstellen lassen. Im allgemeinen wird es für die Verwertung solcher Potentiale freilich genügen, wenn man sie zu der mit dem Betrag des Potentials zu vereinbarenden Ionenkonzentration des Metalles in Beziehung setzt; doch sollte man dabei nicht vergessen, daß sehr oft diese Ionenkonzentration viel zu klein sind, um unmittelbar das Potential bestimmen zu können.

[2]) W. Ostwald, Z. phys. Ch. **18**, 159 (1896); **34**, 495 (1900); E. Cohen, ebenda **34**, 69 (1900).

bei feineren Messungen an Elektroden solcher Art, sorgfältig zu beachten, ob die beobachteten Potentiale auch gegen Fällungen, die unter wechselnden Bedingungen entstanden sind, streng reproduzierbar sind. Für die Elektrode *Hg* Hg_2SO_4, welche für die Normalelemente wichtig ist, spielen diese Fragen eine wichtige, wenn auch glücklicherweise allem Anschein nach nicht ernstlich störende Rolle.[1])

Die Erörterung über die EMK der mit Silbernitratlösungen hergestellten Konzentrationsketten gestattet folgende allgemeinere Erweiterung: Hat man zwei Lösungen eines *n*-wertigen Metalles, in welchen sich die Konzentrationen seiner Ionen wie 10 : 1 verhalten, so ist stets gegenüber der letzteren das Potential des Metalles bei gewöhnlicher Temperatur (18°) um $\frac{0{,}058}{n}$ Volt negativer als gegen die erstere. Verhalten sich aber in den Lösungen nicht die Konzentrationen der Metallionen, sondern diejenigen einfacher Salze dieses Metalles wie 10 : 1, so ist das Konzentrationsverhältnis der Metallionen in solchen Lösungen, in Hinblick auf die mit der Verdünnung fortschreitende Dissoziation, stets um mehr oder weniger kleiner als 10 : 1. Dann stellt die für ein eine Zehnerpotenz betragendes Verhältnis der Ionenkonzentration berechnete Potentialdifferenz einen Höchstwert dar.

Eine Konzentrationskette, von der wir später mehrfach Gebrauch machen werden, ist diejenige, in welcher sich Wasserstoff einmal über einer Säure, das andere Mal über einer Alkalilösung befindet. Die Wasserstoffionen reihen sich ja als Kationen den Metallionen an; benutzt man die Fähigkeit des Wasserstoffs, sich in Platinschwarz, also in der Oberflächenschicht eines platinierten Platinbleches, zu lösen, so hat man den sonst nicht leitenden Wasserstoff in einer metallisch leitenden Lösung, mit deren Hilfe man, worauf weiter unten noch eingehender zurückzukommen sein wird, eine Wasserstoffelektrode ganz ebenso wie eine Metallelektrode herstellen kann. Ihr Potential ist dann durch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, in welche sie eintaucht, gegeben, außerdem aber auch durch die vom Druck des gasförmigen Wasserstoffes abhängige Konzentration des Wasserstoffs im Platin. Umspült aber reiner Wasserstoff von Atmosphärendruck den oberen Teil eines platinierten Platinbleches, dessen unterer Teil in irgendeine Lösung taucht, so ist das Potential dieser Elektrode nur noch von der in letzterer vorhandenen $H^{\cdot}$-Konzentration bedingt.

Haben wir nun solche Elektroden einmal in $^1/_1$-normaler Lösung einer starken Säure, das andere Mal in $^1/_1$-normaler Lösung einer starken Basis, so liegt eine Konzentrationskette in bezug auf $H^{\cdot}$ vor. Daß deren Konzentration in der sauren Lösung nicht erheblich unter $^1/_1$-normal liegt, etwa = 0,8 ist, folgt aus dem hohen Dissoziationsgrade dieser Lösungen.

Auch in der wässerigen Lösung eines Alkalis haben wir eine, wenngleich äußerst geringfügige $H^{\cdot}$-Konzentration anzunehmen. Es ergab sich oben (S. 120) aus der Leitfähigkeit reinsten Wassers für 18° $c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'} = 0{,}60 \times 10^{-14}$. In einer $^1/_1$-normalen Lösung eines starken Alkalis kann $c_{OH'} = 0{,}8$ gesetzt werden; dann ergibt sich für diese $c_{H^{\cdot}} = 0{,}7 \cdot 10^{-14}$ [2]). Die EMK der Säurealkalikette berechnet sich hiernach, wenn man von der Flüssigkeitskette absieht, zu

$$\varepsilon = 0{,}058 \log \frac{0{,}8}{0{,}7 \cdot 10^{-14}} = 0{,}81 \text{ Volt.}$$

---

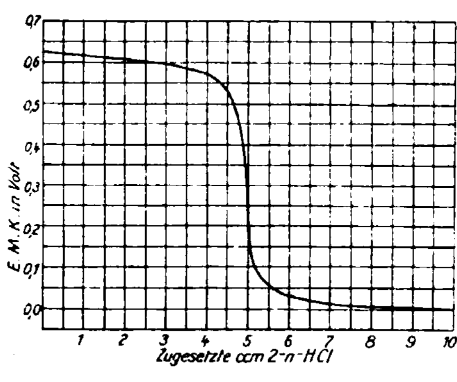
[1]) Vgl. die oben S. 10 angeführten Arbeiten von v. STEINWEHR und von HULETT.

[2]) Bei einer Konzentration von 10^{-14} Grammionen in 1 Liter dürfen in 1 cbmm noch 10^4 einzelne Ionen als vorhanden angenommen werden. In solcher Konzentration können die Ionen also noch unbedenklich als unmittelbar potentialbestimmend gelten; vgl. die Fußnote auf der vorigen Seite.

Der Säurepol ist der positive. Nach W. OSTWALDS[1]) und M. LE BLANCS[2]) Messungen wurde gefunden, wenn man das Ergebnis unter Berücksichtigung des von W. NERNST[3]) für die auftretende Flüssigkeitskette berechneten Wertes korrigiert, 0,81 Volt.[4]) Kennen wir also das Potential einer Wasserstoffelektrode in normaler Lösung einer starken Säure, so ist es gegenüber Normalalkalilauge um 0,81 Volt negativer.

Diese Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist sehr bemerkenswert und sichert sehr unsere der Berechnung zugrunde gelegte Kenntnis des Ionenproduktes des Wassers, welche auch auf anderen Wegen noch bestätigt worden ist.

Die aus der NERNSTschen Formel sich ergebende Beziehung der EMK der Säurealkalikette zum Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses der $H^{\cdot}$ an beiden Elektroden tritt in der folgenden Erscheinung besonders lehrreich hervor: Hält man die $H^{\cdot}$-Konzentration an der einen, etwa der in die Säure tauchenden Elektrode konstant, während sie an der anderen dauernd vergrößert wird, so muß jeder Steigerung der letzteren um eine Zehnerpotenz der gleiche Rückgang der EMK entsprechen. Bewirkt man die Verminderung der Konzentration der OH', also der Erhöhung derjenigen der $H^{\cdot}$, in der alkalischen Lösung durch allmählichen Zusatz einer Säurelösung von gegebenem Gehalt, so entspricht der Erhöhung der $H^{\cdot}$ um eine Zehnerpotenz eine um so kleinere Säuremenge, je näher man der Neutralität der Lösung kommt; ist diese aber überschritten, so wird zum gleichen Zweck eine immer größere Säuremenge erforderlich, je weiter man sich vom Neutralitätspunkte entfernt. Sei die Kette anfangs aus je 100 ccm von 0,1-n-Säure bzw. 0,1-n-Alkali nebst den dazu gehörigen Wasserstoffelektroden hergestellt, und läßt man in die alkalische Lösung allmählich $^2/_1$-normale Säure einfließen, so nimmt die EMK der Kette den durch die nebenstehende Kurve (Fig. 52) angezeigten Verlauf, für welche die zugefügten ccm $^2/_1$-n-Säure als Abszissen aufgetragen wurden. In der Nähe der Neutralität zeigt diese bilogarithmische Kurve eine starke Wendung; denn hier genügen z. B. 0,01 ccm der $^2/_1$-n-Säure, um die Lösung von 0,0001-n-alkalisch auf 0,0001-n-sauer zu bringen, d. h. die $H^{\cdot}$-Konzentration um 6 Zehnerpotenzen zu steigern.



Figur 52.

Man kann sich also elektrometrischer Messungen bedienen, um den mit dem Wendepunkte obiger Kurve zusammenfallenden Neutralitätspunkt bei alkalimetrischen oder acidimetrischen Titrationen zu erkennen, und hat sie z. B. benutzt, um die kleinen $H^{\cdot}$-Konzentrationen zu bestimmen, welche in Lösungen den Farbenumschlägen der gewöhnlich für die annähernde Erkennung der Neutralität dienenden Indikatoren entsprechen.[5])

Derartige, als potentiometrische bezeichneten analytischen Verfahren[6]) lassen sich auch sonst mannigfach anwenden, z. B. bei Fällungsana-

[1]) Z. phys. Ch. **11**, 521 (1893).
[2]) Z. phys. Ch. **12**, 353 (1893).
[3]) Z. phys. Ch. **14**, 155 (1894).
[4]) Vgl. auch R. LORENZ und A. MOHN, Z. phys. Ch. **60**. 422 (1907); G. N. LEWIS, Th. B. BRIGHTON u. R. L. SEBASTIAN finden bei 25° 0,8278 Volt, woraus sie den oben (S. 120) angegebenen, von dem HEYDWEILERschen etwas abweichenden Wert für das Ionenprodukt des Wassers berechnen.
[5]) W. BÖTTGER, Z. phys. Ch. **24**, 252 (1897); W. SALEFSKY, Z. Elektroch. **10**, 204 (1904).
[6]) R. BEHREND, Z. phys. Ch. **11**, 466 (1893); ERICH MÜLLER u. Mitarbeiter, Z. angew. Ch. **32**, 351 (1919); C. LIEBICH, Dissert. Dresden 1920; ferner W. D. TREADWELL, Helv. Chim. Act. **1**, 97 (1918); **2**, 672, 680 (1919); **3**, 433 (1920). E. MÜLLER, Die elektrometrische Maßanalyse, Dresden und Leipzig, bei Th. Steinkopf 1921.

lysen zur Ermittelung des Endpunktes einer Fällung. Liegt etwa eine Lösung eines Jodids vor, so kann man die fortschreitende Ausfällung ihrer J' durch zufließende $AgNO_3$-Lösung derart verfolgen, daß man eine Silberelektrode in der Lösung anbringt und deren Potential gegenüber einer konstanten Elektrode, z. B. einer mit der Lösung verbundenen Normalkalomelelektrode (s. unten S. 175), beobachtet. Dieses Potential wird, so lange noch J' in der Lösung ist, den sehr kleinen, durch das Löslichkeitsprodukt $c_{Ag^\cdot} \times c_{J'} = L_{AgJ}$ gegebenen Konzentrationen von $Ag^\cdot$ und, im Augenblick des den vorhandenen J gerade äquivalenten Ag-Zusatzes, der J'-Konzentration einer gesättigten AgJ-Lösung entsprechen, um beim kleinsten weiteren $AgNO_3$-Zusatz auf die Beträge herabzusinken, wie sie sehr verdünnte $AgNO_3$-Lösungen gegen Ag aufweisen. Trägt man die beobachteten Potentiale als Ordinaten, die zugefügten Mengen der Silberlösung als Abzissen auf, so erhält man eine Kurve ganz von der Art wie die in Fig. 52 dargestellte. Ihr Wendepunkt gibt die zur Ausfällung des J' gerade erforderlichen Zahl von ccm der Maßlösung an. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß in ihm die für eine bestimmte kleine Zusatzmenge dc der Silberlösung zu beobachtende Potentialänderung $d\pi$, also der Quotient $d\pi/dc$, einen Höchstwert aufweist. Macht man, dadurch daß man nahe am Umschlagpunkte mit sehr verdünnter Lösung titriert, dc sehr klein, so kann man mit sehr hoher, auf andere Weise kaum zu erreichender Genauigkeit solche Bestimmungen durchführen; sie ist um so größer, je kleiner die in der gesättigten Lösung des Niederschlages bestehende Konzentration des fällenden Ions ist. Man kann z. B. J' in 10^{-4}-n-, Br' und Cl' in 10^{-3}-n-Lösung noch mit sehr hoher Genauigkeit, bei zehnmal größerer Verdünnung noch mit einer Annäherung von einigen Prozenten der zu titrierenden Menge, ermitteln. Dazu ist aber erforderlich, daß man den Adsorptionserscheinungen, die sich zwischen den ausgefällten Silberhalogeniden und ihrem im Ueberschuß in der Lösung vorhandenen Ion herausbilden (S. 134), Rechnung trägt, indem man durch intensive Rührung örtliche Uebersättigungen der Lösung vermeidet und in der Nähe des Umschlagspunktes der Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbens und Lösung etwas Zeit läßt.

Es hat sich gezeigt, daß diese, gerade bei den schwerstlöslichen Salzen am stärksten hervortretenden Störungen beseitigt oder sehr abgeschwächt werden, wenn man ein stark adsorbierbares, sonst indifferentes Kation, z. B. durch $Ba(NO_3)_2$, der Lösung hinzufügt.

Das Verfahren gestattet auch, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Lösung der sonst recht schwierigen Aufgabe, zwei oder drei Halogenionen nebeneinander zu bestimmen, in sehr einfacher und schneller Weise genau durchzuführen. Die Kurve geht dann, wenn z. B. alle drei Halogenionen zugegen sind, stufenweise von den dem Löslichkeitsprodukt L_{AgJ} entsprechenden Werten auf solche, wie sie zu L_{AgBr} und L_{AgCl} gehören, über, um schließlich auf die von kleinen $AgNO_3$-Konzentrationen bestimmten Werte überzuspringen. Diese Möglichkeit findet darin ihre Begrenzung, daß einerseits bei Gegenwart von zwei Anionen X' und Y', von denen Y' das leichter lösliche Ag-Salz bilden soll, durch starkes Vorwiegen von Y' in den Löslichkeitsprodukten $c'_{Ag^\cdot} \times c'_{X'} = L_{AgX}$ und $c''_{Ag^\cdot} \times c_{Y'} = L_{AgY}$ der Betrag von $c''_{Ag^\cdot}$ dem von $c'_{Ag^\cdot}$ sich so nähern kann, daß AgX nicht mehr vollständig vor AgY abgeschieden werden kann, und dadurch der entsprechende Wendepunkt verschwindet. Andererseits vermag ausfallendes AgX gewisse, mit steigender Konzentration von Y' wachsende Anteile von AgY in sich aufzunehmen, wodurch ebenfalls der Potentialsprung, zumal von $AgBr$ zu $AgCl$, verwischt wird; auch diesem Uebelstande kann, wenigstens zum Teil, durch Zugabe von Baryumnitrat abgeholfen werden. Immerhin kann J' noch bei einem Verhältnis J: $Br > 1 : 3600$, Br' aber nur bis etwa $Br : Cl = 1 : 10$ auf diese Weise genau bestimmt werden. Voraussetzung für diese ganze Art der Analyse ist, daß man eine Elektrode hat, die, wie im erörterten Falle die Silberelektrode, schnell

und sicher auch mit den kleinsten der zu bestimmenden Konzentrationen ins elektromotorische Gleichgewicht tritt.

d) Den Diffusionsketten entsprechende EMKK an Phasengrenzen.

Wie an der Grenzfläche zwischen zwei Lösungen des gleichen Elektrolyten können auch dann Spannungsdifferenzen zwischen zwei sich berührenden Zuständen desselben Elektrolyten auftreten, wenn der eine dieser Zustände der feste, der andere der gelöste ist.[1]) Die Erörterung der hierher gehörenden Erscheinungen scheint im Anschluß an die Diffusionspotentiale am Platze zu sein.

Denken wir uns ein Metall von einer dicht abschließenden, aber elektrisch leitenden Schicht eines seiner Salze in *festem* Zustande bedeckt, etwa Silber mit geschmolzenem und erstarrtem Chlorsilber, und tauche eine solche Elektrode in die gesättigte, wässerige Lösung des geschmolzenen Salzes, so wird, wenn durch Einführung einer reinen Silberelektrode in diese Lösung eine Kette

$$Ag \underset{a}{|} AgCl_f \underset{b}{} AgCl_g \underset{c}{|} Ag$$

gebildet wird (wobei $AgCl_f$ festes Chlorsilber, $AgCl_g$ eine gesättigte Lösung desselben bedeutet), diese Kette die EMK Null besitzen. Denn es ist kein Vorgang in ihr denkbar, welcher unter Aenderung einer Konzentration oder unter chemischer Umwandlung darin vorgehen könnte. An der Grenze c herrscht ein nach der Nernstschen Formel zu bestimmendes Potential $\varepsilon_c = RT \ln \frac{P_{Ag}}{p_{Ag}}$. Bleibt die Temperatur konstant, so ist darin $RT \ln P_{Ag} = \text{const}_c$, wo der Index c besagt, daß die Konstante sich auf die Stelle c bezieht; also $\varepsilon_c = -RT \ln p_{Ag^\cdot} + \text{const}_c$. Bei a herrscht, da hier Metall wieder mit seinen Ionen zusammentrifft, weil die feste $AgCl$-Schicht als leitend angenommen ist, auch ein bestimmtes Potential, welches aber, da die $Ag^\cdot$ im festen Chlorsilber sicherlich von anderer Konzentration als in der gesättigten $AgCl$-Lösung vorliegen, von ε_c verschieden, aber, da bei gegebener Temperatur bei a keine Aenderung möglich ist, konstant zu setzen ist: $\varepsilon_a = \text{const}_a$. Da nun $\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_c = 0$ ist, ergibt sich

$$\varepsilon_b = \varepsilon_c - \varepsilon_a = \quad RT \ln p_{Ag^\cdot} + \text{const}_c - \text{const}_a = -RT \ln p_{Ag^\cdot} + \text{const}_b .$$

Es ergibt sich also, daß an der Grenzfläche eines festen elektrisch leitenden Salzes gegen seine gesättigte Lösung eine Potentialdifferenz herrscht, deren Betrag ganz wie der an einer Metallelektrode von der Konzentration dieser Lösung abhängig, aber doch gegenüber einem solchen (um const_a) vermindert ist, und zwar so, als ob er von einem Metall kleineren Lösungsdruckes ausgeübt würde.

Um das Vorhandensein dieser *elektrischen Phasengrenzkraft* zur Wahrnehmung zu bringen, haben Haber und Beutner folgenden Weg eingeschlagen: Die Konzentration einer gesättigten Chlorsilberlösung kann bei gegebener Temperatur verändert werden, wenn man ihr eines oder das andere Ion des Chlorsilbers im Ueberschuß zusetzt. Aber auch Ketten wie

$$Ag \quad AgCl_f \quad AgCl_g \text{ in } n_1\text{-}KCl \mid Ag$$

oder

$$Ag \quad AgCl_f \quad AgCl_g \text{ in } n_1\text{-}AgNO_3 \quad Ag$$

werden, aus dem gleichen Grunde, wie die Kette mit der einfachen $AgCl$-Lösung, jede nur die EMK Null ergeben. Dasselbe wird der Fall sein, wenn man beide Ketten gegeneinander schaltet:

$$Ag \quad AgCl_g \text{ in } n_1 KCl \mid AgCl_f \quad Ag \quad AgCl_f \quad AgCl_g \text{ in } n'_1 AgNO_3 \quad Ag.$$

[1]) F. Haber, Ann. Phys. [4] 26, 927 (1908).

Dies wird auch so bleiben, wenn man die mittlere, beiderseitig an festes Chlorsilber angrenzende Silberelektrode entfernt, also auch die Kette

$$Ag \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}KCl \mid AgCl_f \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}AgNO_3 \mid Ag$$

hat nur die EMK Null. Nehmen wir aber aus ihr das mittlere feste Chlorsilber heraus, so haben wir in der Kette

$$-Ag \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}KCl \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}AgNO_3 \mid Ag+$$

eine gewöhnliche Silberkonzentrationskette von leicht zu bestimmendem Betrage. Dieser muß erhalten bleiben, wenn wir die letztere Kette so mit der vorangehenden vereinigen, daß gleiche Elektroden zusammenfallen, wenn wir also eine der folgenden Ketten aufbauen:

$$-Ag \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}AgNO_3 \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}KCl \mid AgCl_f \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}AgNO_3 \mid Ag-$$
$$-Ag \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}KCl \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}AgNO_3 \mid AgCl_f \mid AgCl_g \text{ in } n/_1\text{-}KCl \mid Ag+$$

In beiden Fällen haben wir an den Silberelektroden die gleiche Lösung, zwischen ihnen also keine Spannungsdifferenz. Die von uns gefolgerte EMK hat also ihren Sitz (wenn wir von dem kleinen Diffusionspotential an der Grenze $n/_1\text{-}KCl \mid n/_1\text{-}AgNO_3$ absehen) an der Berührungsstelle des festen Chlorsilbers mit den angrenzenden Silberlösungen verschiedener $Ag^{\cdot}$-Konzentration. Sie ist ihrem Betrage nach gleich der einer Konzentrationskette, welche aus den das feste Chlorsilber begrenzenden Lösungen hergestellt ist, doch ist die Stromrichtung, wie obige Schemata zeigen, derjenigen entgegengesetzt, welche bei Fehlen des festen Salzes zwischen den dieses berührenden Lösungen in der einfachen Konzentrationskette sich ergeben müßte.

Ketten der oben erörterten Art sind von Haber und Beutner verwirklicht worden. Man kann z. B. in einem V-artig gebogenen Glasrohre reines, geschmolzenes Chlorsilber so erstarren lassen, daß es ohne Risse den unteren Teil des Rohres verschließt. Baut man dann durch Aufbringen der nötigen Lösungen auf beiden Seiten des freilich nur schwach leitenden Chlorsilbers die oben beschriebenen Ketten auf, so kann man mit Hilfe eines Quadrantelektrometers die von der Theorie geforderte EMK finden und sich überzeugen, daß, sobald das Chlorsilber rissig, also für Lösungen durchlässig wird, die EMK verschwindet.

Die Rolle, welche bisher ein fester, leitender Elektrolyt spielte, kann auch von einer quellbaren, d. h. z. B. Wasser in sich aufnehmenden Membran übernommen werden. Denken wir uns diese völlig halbdurchlässig, also nur zur Aufnahme des Wassers, nicht aber anderer Elektrolyte befähigt, so ist das gleichbedeutend damit, daß in ihr sowohl die $H^{\cdot}$ wie die OH' jedes eine konstante Konzentration bewahren, gleichgültig, welche Konzentration an diesen Ionen in der angrenzenden Lösung vorhanden ist. Dann entspricht die gedachte Membran ganz dem vorerörterten festen Salze. Eine Kette wie etwa die folgende

$$M \mid MS \text{ ges. Säure} \mid \text{Membran} \mid \text{Alkali } MS \text{ ges.} \mid M,$$

worin $M \mid MS$ ges. eine beliebige Metallelektrode in der gesättigten Lösung eines ihrer Salze bedeutet, wird dann eine EMK vom Betrage einer Säure-Alkalikette ergeben, nur daß hier der negative Strom vom Alkali durch die Membran zur Säure fließt. Auch diese Forderung konnte quantitativ bestätigt werden,[1]) wenn als Membran eine dünne Schicht von Glas diente, welches in Wasser zu quellen vermag und der gemachten Voraussetzung wohl nahe entspricht.

Die vorstehende Entwickelung des Zustandekommens von EMKK an Phasengrenzen ließe sich auch folgendermaßen geben: Man denke sich eine Konzentra-

[1]) F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Z. phys. Ch. 67, 385 (1909).

tionskette, in der je eine, auf der der Lösung zugewandten Seite mit $AgCl$ überzogene Silberelektrode mit $n/_1$-$AgNO_3$ und $n/_1$-KCl in Berührung steht. Schließt man die Kette durch einen Draht, so hat man:

$$\xrightarrow{+} \quad \llcorner Ag \;\; AgCl_f \mid n/_1\text{-}AgNO_3 \mid n/_1\text{-}KCl \mid AgCl_f \;\; Ag \lrcorner .$$

Bringt man nun einerseits die beiden Silberelektroden mit ihren von $AgCl$ freien Seiten in unmittelbare Berührung, so daß sie nach außen auf beiden Seiten nur die Chlorsilberschicht zeigen, also einer Schicht festen Chlorsilbers entsprechen, und trennt andererseits an der Berührungsstelle $AgNO_3$ KCl die Kette durch zwei gleiche, mittels eines Schließungsdrahtes miteinander verbundenen Elektroden M MS, so entsteht folgender Stromkreis:

$$\ulcorner M \mid MS \;\; n/_1\text{-}AgNO_3 \mid AgCl_f \mid n/_1\text{-}KCl \;\; MS \;\; M \urcorner . \quad \xleftarrow{+}$$

den obigen Ausführungen entsprechend.

Eine Konzentrationskette kann nun aber auch dadurch zustande kommen, daß ein und dieselbe Metallsalzlösung mit verschiedenen Konzentrationen des Metalles in Berührung gebracht wird, wie es z. B. mit Hilfe von Amalgamen geschehen kann, z. B.

$$\xrightarrow{} \quad \llcorner Zn\text{-Amalgam verdünnt} \mid n/_1\text{-}ZnSO_4 \;\; Zn\text{-Amalgam konzentriert} \lrcorner .$$

Da der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalles im konzentrierten Amalgam größer ist als im verdünnten, bildet ersteres den —Pol der Kette. Vollzieht man auch hier eine analoge Schaltungsänderung wie oben, so erhält man:

$$\ulcorner -M \;\; MS \;\; n/_1\text{-}ZnSO_4 \;\; \frac{Zn\text{-Amalgam}}{\text{verdünnt}} \ldots \frac{Zn\text{-Amalgam}}{\text{konzentriert}} \;\; n'_1\text{-}ZnSO_4 \mid MS \;\; M- \urcorner . \quad \xleftarrow{+}$$

Ersetzt man in dieser Kette das Quecksilber durch eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit und bringt auf die dem verdünnten Amalgam entsprechende Seite ein in dieser Flüssigkeit wenig lösliches, auf die andere Seite ein in ihr reichlich lösliches Salz des gleichen Metalles, so erhält man, auch wenn diese Salze in gleichen Konzentrationen angewandt werden, eine EMK im Sinne des Schemas:

$$- M \mid MS \;\; n/_1\text{-}Na\text{-salz I} \;\; \frac{\text{geringe}}{Na\text{-salz-konz.}} \;\text{„Oel"}\; \frac{\text{größere}}{Na\text{-salz-konz.}} \mid n/_1\text{-}NaCl\text{-salz II} \;\; MS \;\; M+ .$$

Die erhöhte Na-Konzentration auf der einen Seite des Oeles entspricht der größeren Amalgamkonzentration; denn in beiden Fällen besteht eine verstärkte Neigung zur Vermehrung der Metallionenkonzentration in der angrenzenden wässerigen Lösung. Es können also auch auf solche Weise an den Grenzen nicht wässeriger Phasen gegen wässerige Phasen elektrische Potentialunterschiede auftreten, die der NERNSTschen Formel gehorchen.

Diese Möglichkeit hat sich, ganz der Theorie entsprechend, in zahlreichen Fällen verwirklichen lassen.[1]) Dabei war Na-salz I meist $NaCl$, als Oel dienten mannigfache organische Lösungsmittel, wie Salizylaldehyd, o-Kresol, Amylalkohol usf. und als Na-salz II ein in solchen Flüssigkeiten reichlicher lösliches, meist einer organischen Säure angehörendes Na-salz. Eine solche Kette ist z. B.

$$- Hg \mid n/_1\text{-}KCl \mid n/_{10}\text{-}NaCl \;\; \text{Salizylaldehyd} \mid n/_{10}\text{-}Na\text{-salizylat} \;\; n/_1\text{-}KCl \;\; Hg + .$$

Würde man hierin statt zweier verschieden löslicher Na-salze Chloride verschiedener Löslichkeit anwenden, so wäre die verschiedene Konzentration der Cl' an

[1]) R. BEUTNER, Z. Elektroch. **19**, 319 u. 467 (1913) u. **24**, 94 (1918); Z. phys. Ch. **87**, 385 (1914); vgl. auch W. NERNST, Z. phys. Ch. **9**, 385 (1892); ferner E. BAUR, Z. Elektroch. **19**, 590 (1913); E. BAUR u. S. KRONMANN, Z. phys. Ch. **92**, 81 (1916).

den Grenzflächen das elektromotorisch Wirksame, die Stromrichtung die umgekehrte, wie es z. B. an der Kette:

$$+ Hg \mid n_1\text{-}KCl \quad n_{10}NaCl \mid \text{Oel} \quad n_{10}\text{-Dimethylanilinchlorhydrat} \quad n_1\text{-}KCl \quad Hg -$$

beobachtet ist.

Aenderte man die erstere Kette dahin ab, daß man den Salizylaldehyd an Lösungen des gleichen Alkalisalzes aber von verschiedener Konzentration grenzen läßt, so kann an beiden Grenzflächen auch in der Oelphase die Konzentration des wirksamen Ions eine verschiedene sein. Die so entstehenden Ketten sind analog Ketten nach dem Schema:

$$M \mid MS \mid \overset{c_1}{ZnSO_4}\text{ verd.} \overset{\varepsilon_1}{\mid} \overset{C_1}{Zn}\text{-Amalgan I} \mid \overset{C_2}{Zn}\text{-Amalgan II} \overset{\varepsilon_2}{\mid} \overset{c_2}{ZnSO_4}\text{ konz.} \mid MS \mid M.$$

Für das Potential eines Amalgams haben wir den Lösungsdruck des Zinkes seiner Konzentration im Amalgam proportional zu setzen; bezeichnet C diese Konzentration, c die der $Zn^{\cdot\cdot}$ in der angrenzenden Lösung, so ist

$$\varepsilon = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{kC}{c}.$$

Sind c_1, c_2, C_1, C_2 und ε_1 und ε_2 die Werte, welche an den in der Kette hiermit bezeichneten Stellen herrschen, so wird von den beiden Grenzpotentialen dasjenige den weniger negativen Betrag haben, für welches $\frac{C}{c}$ den kleineren Wert besitzt. Sei in obigem Falle

$$\frac{C_2}{c_2} < \frac{C_1}{c_2},$$

so würde in einer Kette

$$- Zn\text{-Amalgan I} \quad ZnSO_4 \text{ verd.} \mid ZnSO_4 \text{ konz.} \quad Zn\text{-Amalgan II} +$$

am Zn-almalgam II der positive Pol liegen, d. h. bei Umänderung der Kette im Sinne obigen Schemas auf der Seite der verdünnteren $ZnSO_4$-lösung. Analog liegt es bei der Kette

$$- M \quad MS \mid NaCl \text{ in Wasser, verd.} \quad \text{Salizyldehyd} \quad NaCl \text{ in Wasser, konz.} \quad MS \quad M \; .$$

da erfahrungsgemäß der Salizylaldehyd durch seinen praktisch nie fehlenden Gehalt an Salizylsäure Na aufzunehmen vermag, aber aus verdünnter $NaCl$-lösung verhältnismäßig reichlicher als aus konzentrierter, also auch hier an den Grenzflächen — und zwar für Na —

$$\frac{C_2}{c_2} < \frac{C_1}{c_1} \text{ ist.}$$

Diese Ketten sind insofern von Bedeutung als sie der Typus von solchen sind, wie sie am lebenden Organismus in mannigfacher Weise vorkommen. Steht z. B. ein unverletzter Apfel mit seinem unteren Teil mit konzentrierterer und mit seinem oberen Teil mit verdünnterer $NaCl$-lösung in Berührung, so besteht zwischen beiden eine EMK, deren +Pol auf der Seite der verdünnteren Lösung liegt, und deren Betrag im Sinne der NERNSTschen Formel mit dem Konzentrationsunterschied zwischen beiden $NaCl$-lösungen wächst.[1])

Von besonderer physiologischer Bedeutung sind die Erscheinungen, die im tierischen Organismus der oben besprochenen Säure-Alkali-Kette an einer Membran entsprechen. Alle Zellen lebender Wesen sind mit quellbaren Membranen umgeben, in welche die Ionen des Wassers mehr oder weniger stark ein-

[1]) J. LOEB u. R. BEUTNER, Biochem. Zeitschr. **41**, 1; **44**, 303 (1912); **51**, 288 (1913); **59**, 159 (1914). R. BEUTNER, Die Entstehung elektrischer Ströme im lebenden Gewebe, Stuttgart 1920 bei Ferd. Enke.

zudringen vermögen. Andererseits ist es eine schon seit Berzelius bekannte Tatsache, daß in der einen Muskel umgebenden Flüssigkeit, dem Sarkoplasma, sich Milchsäure ansammelt, wenn der Muskel arbeitet, und im Ruhezustand wieder verschwindet, während unter Verbrauch von Sauerstoff Kohlensäure entsteht und abgegeben wird. Andererseits ist das Blut, wie überhaupt die meisten Körperflüssigkeiten, sehr nahe neutral. Aus den voraufgehenden Erörterungen folgt dann, daß, wenn etwa auf einen Nervenreiz hin in der Umgebung der Muskelzellen eine saure Reaktion hervorgerufen wird, eine elektrische Phasengrenzkraft von nicht unerheblichem Betrage hervorgerufen wird, und zwar von solcher Richtung, daß im Gewebe negativer Strom von neutralen bzw. schwach sauer nach stärker sauer reagierenden Stellen fließt. Das Vorhandensein eines solchen Muskelstromes, welcher als negativer Strom von einem arbeitenden Muskel durch einen äußeren Schließungsdraht zu einem ruhenden Muskel fließt, ist in der Tat seit lange, insbesondere durch die Untersuchungen von E. du Bois-Reymond, bekannt. Andererseits wird auch die Oberflächenspannung einer Membran auf eine in ihrer Umgebung sich vollziehende Aenderung der $H^{\cdot}$-Konzentration ansprechen (ähnlich wie die des Quecksilbers [S. 152 u. 177] auf kleine chemische Aenderungen in der angrenzenden Lösung), und so eine Formänderung, etwa eine Zusammenziehung, eine Schwellung des Muskels, hervorrufen. Auf diese Weise gelangt man zu einer Vorstellung sowohl über den Zusammenhang zwischen den chemischen Vorgängen bei der Arbeit des Muskels mit den dabei unter geeigneter Anordnung zu gewinnenden Muskelströmen als auch mit der mechanischen Wirkung dieser chemischen Vorgänge, der Bewegung des Muskels.[1])

Diese Ueberlegungen führen zu dem gleichen Schlusse, welchen man auch, in seinen Grundzügen wenigstens, aus der oben (S. 92) dargelegten Auffassung über die Art des Zustandekommens der physiologischen Wirkung einer elektrischen Spannung im lebenden Geweben ziehen könnte. Wenn nämlich eine solche im Elektrolytgehalt der die Gewebe erfüllenden Flüssigkeiten örtliche Konzentrationsänderungen und dadurch Nervenreize und schließlich Muskelbewegungen veranlaßt, so ist auch zu erwarten, daß ein vom Organismus ausgehender Reiz, welcher örtliche Aenderungen in der Ionenkonzentration von Gewebeflüssigkeiten hervorruft, auch zwischen diesen Stellen Potentialdifferenzen entstehen lassen müßte. Beides tritt ein. Unsere Darlegungen zeigen dann, wie auch unter solchen Umständen das Auftreten der elektrischen Spannungen auf die von Nernst für die Entstehung des galvanischen Stromes aus chemischen Vorgängen entwickelten Grundanschauungen zurückgeführt werden kann.

Das Auftreten einer EMK an der Grenzfläche zweier Phasen lernten wir schon bei der Erörterung der Erscheinungen der Elektroosmose und Elektrophorese kennen. Mit den soeben besprochenen elektrischen Phasengrenzkräften stehen jene aber nicht im Zusammenhange, denn sie liegen, wie wir sahen, eigentlich ganz in der wässerigen Lösung, da sie nur zwischen den der fremden Phase unmittelbar anhaftenden und den etwas weiter davon abliegenden Flüssigkeitsschichten obwalten, während die hier besprochenen Phasengrenzkräfte den gesamten Spannungsunterschied zwischen dem Innern der fremden Phase und dem Innern der angrenzenden wässerigen Lösung umfassen. Darum sind diese dem Betrage nach erheblich höher als jene und dazu nicht wie jene nur auf sehr verdünnte Lösungen beschränkt und auch nicht wie sie, die wesentlich auf Adsorptionserscheinungen beruhen, von stark adsorbierbaren Ionen, d. h. Ionen von hoher Wertigkeit oder besonders hohem Molekulargewicht, erheblich beeinflußt. Während z. B. die EMK eines Strömungsstromes, die sich zwischen einer sich dabei negativ ladenden Glaswand und einer wässerigen Lösung ausbildet, durch 1—2 Millionstel

[1]) Vgl. auch M. Cremer, Z. f. Biologie **47**, 562 (1906) sowie das Referat von R. Hoeber, Z. Elektroch. **19**, 738 (1913).

Mol/l Aluminiumchlorid oder durch 50 Millionstel Mol/l Kristallviolett in ihrem Vorzeichen umgekehrt wird, sind Aluminiumchlorid oder Kristallviolett wirkungslos, wenn man eine sehr dünne Glashaut einerseits von KCl, andererseits von HCl bespülen läßt und die EMK zwischen beiden Seiten ermittelt und dabei entweder die HCl durch das stark hydrolisierte Aluminiumchlorid ersetzt oder ihr kleinere oder größere Mengen Kristallviolett zufügt.[1]) Die elektroosmotischen Grenzkräfte werden in diesen Phasengrenzkräften enthalten sein, aber meist weit von ihnen überdeckt werden. Die auf der Adsorption beruhenden Spannungsunterschiede werden erst merklich hervortreten, wenn die EMK der Phasengrenzkräfte sich dem Nullwert nähert, d. h. wenn bei Berührung einer Membran mit verschieden konzentrierten Lösungen des gleichen Salzes $\frac{C_1}{c_1} = \frac{C_2}{c_2}$ wird. Das wird eintreten, wenn in der Membran ein zu chemischer Wechselwirkung befähigter Stoff, wie in dem oben besprochenen Beispiel die Salizylsäure, fehlt, die Membran also nur als indifferentes Lösungsmittel wirken kann, zwischen welchem und dem Wasser der gelöste Stoff sich stets in konstantem Teilungsverhältnis verteilt. Bei den früher (S. 128) besprochenen Membranpotentialen dürfte dies der Fall sein.

4. Daniellsche Ketten.

Die Strom erzeugende Arbeitsleistung in Konzentrations- und Flüssigkeitsketten ist nicht eigentlich eine chemische Arbeit, sondern vielmehr nur osmotische Arbeit, indem der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden die Quelle der entwickelten elektrischen Energie darstellt. Der Vorgang ist völlig analog dem, bei welchem Gas von höherer Konzentration, höherem Druck, auf niederen Druck übergeht. Dabei wird bekanntlich das sich ausdehnende Gas kälter, bzw. nimmt es, wenn man seine Temperatur konstant hält, Wärme aus der Umgebung auf und zieht diese zur Leistung mechanischer Arbeit heran. In ganz derselben Weise liefert eine Konzentrationskette Strom unter Abkühlung, und ihre bei isothermem Verlaufe zu gewinnende maximale Leistung an elektrischer Energie geschieht auf Kosten von Wärme aus der Umgebung.

In dem oben besprochenen Daniellschen Element aber ist, wie dargelegt wurde, ein chemischer Vorgang, die Ausfällung des Kupfers durch Zink, die Quelle der zu gewinnenden elektrischen Arbeit. Ihr Betrag ergibt sich hier aus der Differenz der Potentiale von zwei verschiedenen, in die Lösung je eines ihrer Salze tauchenden Metalle zu

$$\varepsilon = \frac{0.0002\,T}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} - \frac{0.0002\,T}{n_1} \log \frac{P_2}{p_2},$$

wobei die Werte mit dem Index 1 auf das eine, diejenigen mit dem Index 2 auf das andere Metall sich beziehen. Die Formel gibt den Betrag der EMK einer Daniellkette ohne Rücksicht auf die Richtung des entstehenden Stromes. Diese ergibt sich daraus, daß, wie oben erörtert, das unedlere Metall das negativere Potential besitzt, also den negativen Pol der Kette bildet. Da das unedlere Metall dasjenige ist, welches bei der Betätigung der Ketten vom Typus der Daniellschen, die man kurzweg Daniellsche Ketten nennt, in Lösung geht, so belehrt uns eine Ueberlegung darüber, welches von den beiden Metallen einer solchen Kette die Lösungselektrode ist, zugleich auch darüber, wo wir ihren negativen Pol zu suchen haben.

Die Gültigkeit obiger Formel hat zur Voraussetzung, daß der Sitz der elektromotorischen Kraft der Daniellschen Ketten lediglich in den Potentialsprüngen an den Berührungsstellen der Metalle mit der zugehörigen Lösung sich

---

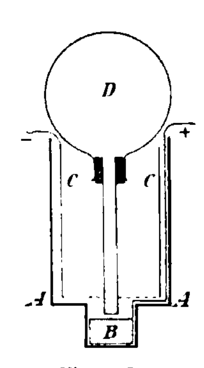
[1]) H. Freundlich u. P. Rona, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1920. 397.

befindet. Außer diesen Grenzflächen verschiedener Stoffe können für die Erzeugung von Spannungsdifferenzen hier noch in Frage kommen diejenige, an welcher die beiden Metalle im Schließungskreise sich berühren, sowie diejenige, wo die beiden Metallösungen zusammenstoßen. An ersterer Stelle suchte VOLTA den Sitz der EMK galvanischer Elemente. Es hat sich jedoch gezeigt, daß verschiedene Metalle, welche sich unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit berühren, wenn überhaupt, so höchstens ganz verschwindend kleine Potentialdifferenzen geben, welche hier jedenfalls vernachlässigt werden können. Auch die an der Grenzfläche der beiden Metallsalzlösungen auftretende Flüssigkeitskette kann gemäß der für gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener Salze oben gegebenen Formel 14 (S. 160) oft auf verschwindend niedrigen Werten gehalten werden, weil ja ähnliche Salze gerade von Schwermetallen im allgemeinen gleiche Dissoziationsgrade und die Metallionen nur wenig voneinander verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen. Die obige Formel kann somit als sehr angenäherter Ausdruck der elektromotorischen Kraft DANIELLscher Ketten gelten.

Diese Formel besagt, daß, außer von der durch die Größen P_1 und P_2 zum Ausdruck gelangenden chemischen Eigenart der in der Kette gegeneinander geschalteten Metalle, auch die für die Beträge der osmotischen Drucke p_1 und p_2 maßgebenden Konzentrationen der Ionen dieser Metalle bestimmend sind für die Höhe der elektromotorischen Kraft. Gibt man für zwei gleichwertige Metalle, also für den Fall $n_1 = n_2$, obiger Formel die Gestalt

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{n}\left(\log\frac{P_1}{P_2} - \log\frac{p_1}{p_2}\right),$$

so sieht man, daß die EMK eines Elementes vom Typus des DANIELLschen bei gegebenen Metallen noch geändert werden kann, wenn sich das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in den beiden Metallösungen ändert. Da die einfachen Salze der Schwermetalle im allgemeinen etwa gleichen Dissoziationsgrad haben, wird man durch gleichmäßige Verdünnung beider Lösungen, oder durch Anwendung gleichkonzentrierter Nitrat-, Acetat-, Chloridlösungen statt der meist gebrauchten Sulfatlösungen an der EMK solcher Elemente kaum etwas ändern. Dagegen kann man sie steigern dadurch, daß man der Metallsalzlösung am negativem Pol eine möglichst kleine, der am positivem Pol eine möglichst große Ionenkonzentration erteilt.



Figur 53.

Das hat schon vor längerer Zeit MEIDINGER empirisch für das Daniell-Element festgestellt und benutzt, als er diesem eine praktisch brauchbarere Form, vor allem durch Verminderung des inneren Widerstandes und durch möglichste Konstanthaltung seiner EMK, zu geben suchte. Die nach ihm benannte Form des Daniell-Elementes, das Meidinger-Element, welches z. B. in der Schwachstromtechnik, der Telegraphie, lange Zeit große Verbreitung hatte, bedient sich eines unten verengten zylindrischen Glasgefäßes A (Fig. 53). In dessen unterem Teile liegt ein spiralig aufgewundenes, nach oben durch einen isolierten Draht abgeleitetes Kupferband B als positiver Pol, während parallel der Wand des weiteren Teils ein Zylinder aus amalgamiertem Zinkblech C als negativer Pol in das Gefäß eingestellt ist. Dieses wird mit 10 prozentiger Magnesiumsulfatlösung gefüllt, die Konzentration der Zinkionen am Zink ist also auch nach längerer Zeit eine geringfügige. Die Kupferlösung wird an das Kupfer aus einer mit festem Kupfervitriol und gesättigter Kupfersulfatlösung beschickten, umgekehrten Glaskugel D zugeführt, deren Mündung mittels eines Korkes ein schmales, bis auf das Kupfer reichendes Glasrohr trägt; aus diesem sinkt gesättigte Kupfersulfatlösung nach unten und schichtet sich unter die Magnesiumsulfatlösung. Ein so vorgerichtetes

Element gibt bei 30 Ohm äußerem Widerstand eine Klemmenspannung von 1,0 Volt und behält diese verhältnismäßig lange bei.

Eine weitere wichtige Anwendung findet die oben gegebene Formel für Daniellsche Ketten bei der **Einrichtung der Normalelemente** (vgl. S. 10). Um deren für lange Zeit bei bestimmter Temperatur unveränderliche EMK zu gewährleisten, dürfen die Konzentrationen der die Elektroden bespülenden Lösungen während der Benutzung des Elementes sich nicht ändern, sie müssen also im Zustande der Sättigung erhalten bleiben. Daher umgibt man die Elektroden nicht nur mit der gesättigten Lösung ihrer Salze, sondern auch mit festem Salz und sorgt durch Berücksichtigung auch von dessen Korngröße (vgl. S. 162) dafür, daß alle für die sichere Festlegung von Metallpotentialen von der Theorie angezeigten Erfordernisse erfüllt sind. Da bei wechselnder Temperatur die Konzentration verschiedener gesättigten Salzlösungen meist verschieden starke Aenderungen erfährt, ist dann auch eine erhebliche Aenderung der EMK, ein hoher Temperaturkoeffizient des Elementes, zu erwarten. Das trifft z. B. beim Clark-Element in Hinblick auf die starke Zunahme der Löslichkeit des Zinksulfates im Verhältnis zu der des Merkurosulfates mit steigender Temperatur zu; das Potential von Kadmium gegen gesättigte Kadmiumlösung unterliegt aber solchen Aenderungen nur in sehr geringem Maße, da die entsprechende relative Löslichkeit des Kadmiumsulfates von der Temperatur nur sehr wenig beeinflußt wird; daher hat das Kadmiumelement den verhältnismäßig sehr kleinen Temperaturkoeffizienten, welcher seine praktische Anwendung so bequem macht. Auch die Konzentration der Merkuroionen am positiven Pol der Normalelemente wird durch die Sulfatkonzentration der umgebenden Lösung mitbedingt. In einer gesättigten Merkurosulfatlösung muß das Löslichkeitsprodukt

$$c_{Hg_2^{\cdot\cdot}} \times c_{SO_4''} = \text{const.}$$ [1]

herrschen. Da nun Merkurosulfat sehr schwer löslich ist, vermindert das in der Lösung vorhandene Zink- oder Kadmiumsulfat durch seine SO_4'' sehr erheblich die Konzentration des $Hg_2^{\cdot\cdot}$ und ist dadurch mitbestimmend auch für das Potential der Quecksilberelektrode; es muß also auch an dieser die Lösung an Zink- oder Kadmiumsulfat gesättigt gehalten werden.

5. Normalelektroden und Einzelpotentiale der Metalle; Spannungsreihe.

Die DANIELLschen Ketten zeigen, wie wir sahen, in ihrer EMK stets die **Differenz** der Potentiale zweier Metalle. Es ist nun eine theoretisch und praktisch sehr wichtige Aufgabe, **für jedes einzelne Metall** diejenigen Arbeitsbeträge festzustellen, welche bei seinem Uebergange in seine Ionen, bzw. bei dem umgekehrten Vorgange gewonnen werden können.

Die Lösung dieser Aufgabe ermöglicht sich nur auf dem Wege, daß ein galvanisches Element sich herstellen läßt, dessen eine Elektrode das Potential Null besitzt, für welche also im Sinne der NERNSTschen Formel $P = p$ ist. Liegt eine solche also z. B. mit $\varepsilon_2 = 0$ vor, so wird, da EMK $= \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ ist, EMK $= \varepsilon_1$, d. h. die für ein solches Element beobachtete EMK wäre gleich dem Potential der Elektrode, welche in diesem Element derjenigen vom Potential Null entgegengeschaltet wäre. Würde auf diese Weise das Potential einer einzelnen Elektrode er-

[1]) Nach A. OGG (Z. phys. Ch. **27**, 293 [1898]) u. E. ABEL (Z. anorg. Ch. **26**, 375 [1901]) ist die EMK von Konzentrationsketten des Quecksilbers in Merkurosalzlösungen für eine Zehnerpotenz im Konzentrationsverhältnis der beiden, die Kette bildenden Lösungen höchstens = 0,029 Volt, also so hoch wie bei einem zweiwertigen Metall. Daraus ergibt sich als wahrscheinlich, daß die Formel des Merkuroions zu $Hg_2^{\cdot\cdot}$ anzunehmen ist. Vgl. auch G. A. LINHART (Jour. Am. Chem. Soc. **38**, 2356 [1916]), der $Hg_2^{\cdot\cdot}$ als selbst bei hoher Verdünnung beständig nachweist.

mittelt sein, so brauchte man diese nur der Reihe nach mit anderen Elektroden zu galvanischen Elementen zu vereinigen und würde dann aus den Differenzen der EMK solcher Elemente und dem Potentiale der ersten Elektrode die Potentiale der anderen Elektroden finden.

Eine Elektrode, deren Potential dem Werte Null mindestens recht nahe kommt, kann man, wie v. HELMHOLTZ schon ausgesprochen hat, auf folgendem Wege herstellen: Läßt man z. B. in ein mit verdünnter Schwefelsäure beschicktes Gefäß, auf dessen Boden sich Quecksilber befindet, aus einer feinen Oeffnung Quecksilber fließen, so daß es alsbald in Tröpfchen zerreißt, und verbindet die unter der Schwefelsäure ruhende mit der von oben einfließenden Quecksilbermasse durch einen Schließungsdraht, so findet man, daß in diesem ein Strom fließt, und zwar vom ruhenden nach dem tropfenden Quecksilber. Diese Erscheinung kann man folgendermaßen deuten: Eine mit Quecksilber in Berührung stehende Schwefelsäure enthält, z. B. durch den Einfluß des Luftsauerstoffes, kleine Mengen von Quecksilbersalz. Wegen des sehr niedrigen Betrages der elektrolytischen Lösungsspannung des Quecksilbers genügt der durch diese kleinen Salzmengen gegebene osmotische Druck der Merkuroionen, um, wie wir oben sahen, das Quecksilber positiv zu laden und seine Oberfläche der Kapillarspannung entgegen auszudehnen. Solange nun an einer kleinen Oeffnung eine ruhende Quecksilberkuppe besteht, hat diese gegenüber einer bestimmten Lösung das gleiche Potential wie eine größere Masse des Metalles. Läßt man aber aus der feinen Oeffnung das Quecksilber ausfließen, so dehnt sich unter dem Druck des nachfolgenden Quecksilbers zunächst, ehe ein Tropfen abreißt, das Quecksilber aus der Oeffnung hervor. Das ist eine Wirkung, wie sie durch stärkere positive Ladung auch hervorgebracht würde. Um also Gleichgewicht an der Oberfläche herzustellen, müssen aus der Lösung Quecksilberionen auf den sich bildenden Tropfen übergehen. Die Lösung um diesen herum wird an Quecksilber verarmen, und eine stärker geladene Doppelschicht als auf ruhendem Quecksilber auf dem aus seiner Oeffnung eben austretenden Quecksilber entstehen und mit diesem, wenn es als Tropfen schließlich abreißt, der am Boden des Gefäßes ruhenden Quecksilbermasse zugeführt werden. An deren Oberfläche wird dann, indem Quecksilber in Lösung geht, der normale Ladungszustand wieder hergestellt. Es bildet sich also zwischen tropfendem und ruhendem Quecksilber, wie W. NERNST[1]) ausführte und W. PALMAER[2]) experimentell erwiesen hat, eine Konzentrationskette heraus, welche an der ruhenden Metallmasse die größere Konzentration an Merkuroionen besitzt. Die Verarmung dieser Ionen kann an der tropfenden Elektrode so weit gehen, daß der osmotische Druck der Quecksilberionen dessen elektrolytischem Lösungsdruck gleich ist. Darüber hinaus kann sie nicht gehen, da sonst unter dem elektrolytischen Lösungsdruck Merkuroionen aus dem tropfenden Quecksilber in Lösung gehen würden, bis wieder osmotischer Druck und Lösungsdruck gleich geworden sind. Die in der beschriebenen Weise hergestellte Strahl- oder Tropfelektrode wird also so lange ihr Potential gegen ruhendes Quecksilber steigern können, bis $P = p$ an ihr geworden ist, sie also gegen die Lösung das Potential Null hat.

Indem man nun annimmt, daß, wenn in Lösungen, welche die schwerst löslichen, einfachen Salze des Quecksilbers enthalten und dadurch sehr arm an Quecksilberionen sind, der maximale Potentialunterschied zwischen schnell tropfendem und ruhendem Quecksilber erreicht ist, dann an jenem tatsächlich das Potential Null besteht, kann man die gefundene EMK einer aus ruhendem und tropfendem Quecksilber hergestellten Kette dem Potential des ruhenden Quecksilbers gegen die angewandte Lösung gleich setzen.

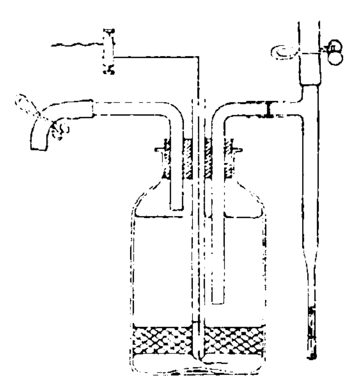
---

[1]) Z. Elektroch. 4. 29 (1897).
[2]) Z. phys. Ch. 25, 265 (1898) u. 28, 257 (1899).

Auf diesem zuerst von W. OSTWALD[1]) angegebenen Wege hat man, zumal aus den sehr sorgfältigen Messungen von F. PASCHEN,[2]) unter anderem gefunden:

$$Hg \mid HgCl \text{ in } {}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl = +0{,}56 \text{ Volt.}$$

Stellt man nun aus Quecksilber und Quecksilberchlorür, welche sich unter $^1/_1$-*n*-*KCl*-Lösung befinden, und aus irgendeinem anderen in seine Lösung tauchenden Metalle eine DANIELLsche Kette her und bestimmt deren EMK, so ist damit, da jetzt das Potential des Quecksilbers hier bekannt ist, das Potential auch des zweiten Metalles bestimmt. Eine Elektrode, welche nach Bereitung nach einer gegebenen Vorschrift stets ein genau bestimmtes Potential gegen die berührende Lösung zeigt, wird eine Normalelektrode oder Bezugselektrode genannt. Da das Quecksilber vor anderen Metallen den Vorzug hat, als Flüssigkeit stets eine gleichmäßige Oberfläche zu besitzen, und daher nicht wie feste Metalle leicht kleine auf Oberflächenänderungen beruhende Unsicherheiten im Potential zeigt, so werden Normalelektroden mit Vorliebe mittels Quecksilber hergestellt. Eine Quecksilberelektrode, welche mit Kalomel und $^1/_1$-*n*-*KCl*-Lösung in leitende Berührung gebracht ist, zeigt ein mit großer Sicherheit sich einstellendes, ganz konstantes Potential[3]) und wird unter der Bezeichnung Normalkalomel- oder Kalomelelektrode nach OSTWALDS Vorgange sehr allgemein gebraucht; sie hat also gegen die das Maximum ihres Potentials zeigende Tropfelektrode den Wert + 0,56 Volt.



Figur 54.

Man stellt sie für praktische Messungen zweckmäßig folgendermaßen her (Fig. 54): Auf den Boden eines weithalsigen Glasfläschchens bringt man eine etwa ½ cm hohe Schicht aus sorgfältigst gereinigtem Quecksilber, darüber einige Gramm fein verteiltes Kalomel und füllt das Gläschen bis fast an den Hals mit $^1/_1$-*n*-*KCl*-Lösung, welche man zuvor mit Quecksilber und etwas Kalomel gründlich durchgeschüttelt hat. Der das Gefäß gut abschließende Stopfen trägt drei Bohrungen. Durch die eine von ihnen geht ein einen kleinen eingeschmolzenen Platindraht tragendes Glasrohr, in welchem zur Stromleitung ein Tropfen Quecksilber und ein Kupferdraht sich befinden; der Platindraht muß sich ganz unter dem Quecksilber der Elektrode befinden. Durch die beiden anderen gehen zwei rechtwinklig gebogene Glasrohre; eines von ihnen trägt einen mit Quetschhahn verschließbaren Gummischlauch und mündet dicht unter dem Stopfen. Das andere steht mit einem ⊣-Rohr in Verbindung, dessen oberes Ende mit Gummi und Quetschhahn verschlossen ist, während das untere ausgezogene Ende einen leicht zu entfernenden Pfropf aus Filtrierpapier trägt. Bläst man jetzt von dem ersteren Rohr Luft in das Gefäß, so füllt sich das zweite Rohr mit der Chlorkaliumlösung; man schließt die Quetschhähne, und die Elektrode ist gebrauchsfertig und kann nun mit einer anderen Lösung in Verbindung gebracht werden. Ist die Messung mit dieser vollendet, so ersetzt man den Papierpfropfen im Ansatzrohr durch einen anderen, nachdem letzteres mit etwas aus dem Gefäß herausgeblasener Chlorkaliumlösung ausgespült ist, und eine neue Messung kann beginnen.[4])

[1]) Z. phys. Ch. **1**, 583 (1887).
[2]) Ann. Phys. [3] **41**, 22 (1891).
[3]) S. COGGESHALL, Z. phys. Ch. **17**, 62 (1895); L. SAUER, ebenda **47**, 146 (1904).
[4]) Eine andere Form von Bezugselektroden s. W. OSTWALD und R. LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen: 2. Aufl., Leipzig bei W. Engelmann **1902**, S. 377.

Das Potential der Kalomelelektrode fand man unter Umständen ein wenig durch äußere Erschütterungen beeinflußt. Da dieser, später auf ungenügende Sättigung der Chlorkaliumlösung mit Kalomel zurückgeführte, Uebelstand stets fortfällt, wenn man als Elektrolyt $^1/_{10}$-n-KCl-Lösung anwendet,[1]) so hat man mit dieser Lösung die sogenannte Zehntelnormalkalomelelektrode hergestellt und auch vielfach benutzt. Infolge der geringeren Cl'-Konzentration wird im Löslichkeitsprodukt des Quecksilberchlorürs $c_{Hg_2''} \times (c_{Cl'})^2 = \text{const.}$ hier $c_{Hg_2''}$ größer als in $^1/_1$-n-KCl-Lösung; deshalb muß das Potential dieser Elektrode positiver sein als das der Normalkalomelelektrode. Gefunden ist zwischen beiden der Potentialunterschied 0,0514 Volt. Unter Berücksichtigung der Flüssigkeitskette

$$1\text{-}n\text{-}KCl \mid 0{,}1\text{-}n\text{-}KCl = 0{,}0004 \text{ Volt}$$

ergibt sich bei 18° für das Potential der Zehntelnormalkalomelelektrode oder kurz der Zehntelnormalelektrode + 0,611 Volt[2]) gegen die Tropfelektrode.

Die Art der Verwertung der mit Hilfe dieser Normalelektroden gewonnenen Versuchsergebnisse erläutern folgende Beispiele: Wird die Kalomelelektrode mit ihrem Ansatzrohr in eine $^1/_1$-normale Kupfersulfatlösung getaucht, in welcher sich eine Kupferelektrode befindet, so ergibt sich zwischen dieser und dem Quecksilber in der Normalelektrode eine EMK von 0,025 Volt; hierbei ist das Kupfer der + Pol. Das Potential des Kupfers gegen seine $^1/_1$-normale Sulfatlösung findet man nun nach dem Schema

$$Cu \mid {}^1/_1\text{-}n\text{-}CuSO_4 \mid HgCl\,{}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl \mid Hg$$

$$\leftarrow 0{,}025$$

$$\overleftarrow{+\,0{,}585} \qquad \overrightarrow{+\,0{,}56}$$

zu + 0,585 Volt. In ähnlicher Weise findet man aus

$$Zn \mid {}^1/_1\text{-}n\text{-}ZnSO_4 \mid HgCl\,{}^1/_1\text{-}n\text{-}KCl \mid Hg$$

$$\longrightarrow -\,1{,}072 \text{ Volt}$$

$$\overrightarrow{+\,0{,}512} \qquad \overrightarrow{-\,0{,}56} \text{ Volt}$$

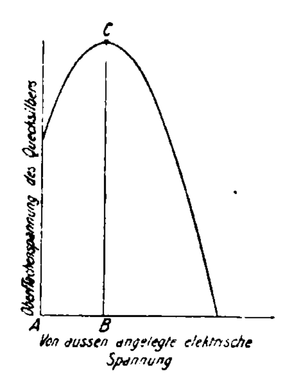
eine $^1/_1$-normale Zinksulfatlösung gegen Zink um 0,512 Volt positiv, das Potential des Zinks gegen diese also in unserer Bezeichnungsweise zu — 0,512 Volt.

Die Annahme, daß die Tropfelektrode beim Maximum ihres Potentialunterschiedes gegen ruhendes Quecksilber das Potential Null hat, beruht darauf, daß jetzt das Maximum der Verarmung an Hg_2'' für jene eingetreten ist. Diese Annahme ist aber nur dann streng richtig, wenn gar keine Diffusion von Hg_2'' aus der Lösung heraus dieser Verarmung entgegenwirkt.

Daß dies in der Tat zutreffen dürfte, hat sehr wahrscheinlich gemacht werden können. Es gibt noch einen anderen als den oben beschriebenen Weg, der zu einer Quecksilberelektrode vom Potential Null führen kann. Wir haben (oben S. 150) das Kapillarelektrometer kennen gelernt und gesehen, daß in seiner Kapillare die Standhöhe des mit einem Elektrolyten in Berührung befindlichen Quecksilbers eine wechselnde ist, je nach der Potentialdifferenz, die zwischen der sehr kleinen Quecksilberoberfläche in der Kapillare und der verhältnismäßig großen Oberfläche herrscht, mit welcher im seitlichen Gefäß B (Fig. 49) das Quecksilber an den Elektrolyten grenzt. Würde gar keine äußere EMK an das Kapillarelektrometer angelegt sein, so würde doch das Quecksilber in der Kapillare, unter dem Druck einer gegebenen Quecksilbersäule in dem mit der Kapillare kommunizierenden Rohre A, höher stehen, als wenn es in der Kapillare an Luft

[1]) Th. Richards, Z. phys. Ch. **24**, 39 (1897).
[2]) L. Sauer, a. a. O.

grenzte. Diese Erscheinung rührt daher, daß das Quecksilber in Berührung mit dem Elektrolyten, als den wir verdünnte Schwefelsäure annehmen wollen, sich positiv lädt, und die elektrostatische Abstoßung der ihm erteilten Ladungen die Quecksilberoberfläche dehnen und damit seine Oberflächenspannung vermindern muß. Legt man nun an das Quecksilber in der Kapillare und das Quecksilber im größeren Gefäß eine von Null an zu steigernde EMK, deren Betrag man immer bestimmen kann, und zwar so, daß dem Quecksilber in der Kapillare negative Ladungen zugeführt werden, so wird dessen positive Ladung vermindert, seine Oberflächenspannung steigt und der Quecksilberstand in der Kapillare sinkt. Letzterer Verschiebung kann man aber begegnen, wenn man durch eine geeignete, genaue Messungen gestattende Vorkehrung die Höhe des Quecksilberstandes in A vergrößert, so lange, bis der Quecksilbermeniskus in der Kapillare genau auf den ursprünglichen Stand zurückgekehrt ist. Die Druckerhöhung, die die Quecksilbersäule in A erfahren muß, ist ein direktes Maß der Vermehrung der Oberflächenspannung, welche durch die angelegte Spannung hervorgerufen ist. Diese Spannung veranlaßt im Kapillarelektrometer einen sehr kleinen Strom, der an der Kuppe in der Kapillare Merkuroionen niederschlägt, an der großen Oberfläche solche in Lösung überführt. Während an dieser aber, falls sie groß genug ist, die dadurch bewirkte Konzentrationsänderung unmerklich bleibt, ist sie an der kleinen Oberfläche in der Kapillare verhältnismäßig groß und führt hier eine Annäherung von p an P herbei. Steigert man die angelegte Spannung immer weiter, so steigt auch die Oberflächenspannung des Quecksilbers immer mehr, und es bedarf einer immer größeren Höhe der Quecksilbersäule in A, um das Quecksilber in der Kapillare an seiner Stelle zu halten. Die Oberflächenspannung erreicht dabei den Betrag, den sie zeigen würde, wenn sie von elektrischen Wirkungen unbeeinflußt wäre, in dem Augenblicke, in welchem das Quecksilber das Potential Null erlangt hat und $p = P$ geworden ist. Erhöht man die äußere Spannung über diesen Punkt hinaus, so lädt sich das Quecksilber in der Kapillare negativ, und seine Oberflächenspannung sinkt wieder, während der an die Quecksilberkuppe angrenzenden Lösung unter dem Zwange dieser Ladungen immer weiter Merkuroionen entzogen werden und dadurch immer mehr $p < P$ wird. Dies geht unter ständiger Verminderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers so fort, bis schließlich durch Beginn der Entladung von $H^{\cdot}$ dieser Erscheinungsreihe ein Ende bereitet wird. Trägt man die die Oberflächenspannung des Quecksilbers messenden Quecksilberhöhen als Ordinaten, die zugehörigen äußeren Spannungen als Abszissen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die „Elektrokapillarkurve" als eine parabolisch gekrümmte Kurve (Fig. 55), deren Scheitelpunkt C dem Höchstwert der Oberflächenspannung des Quecksilbers entspricht. Die zugehörige Spannung AB ist die, für welche am Quecksilbermeniskus das Potential Null herrscht, sie ist also gleich dem Unterschiede des Potentials, welches das Quecksilber in dem benutzten Elektrolyten gegenüber der Elektrode vom Potential Null besitzt.



Figur 55.

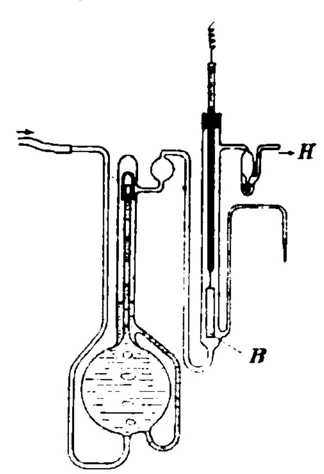
Theoretische Ueberlegungen verlangen, daß die Elektrokapillarkurve eine genaue Parabel ist.[1]) Es hat sich gezeigt, daß eine solche fast genau erhalten wird, wenn man als Elektrolyten einen solchen wählt, dessen Anion mit Quecksilber möglichst keine komplexen Ionen bildet, wie z. B. eine Lösung von Kaliumnitrat. Weiter hat sich ergeben, daß die dem Scheitel der Elektrokapillarkurve

[1]) Vgl. das Referat von F. KRUEGER: Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 1912 bei G. Fischer in Jena, Bd. 3, S. 428.

für diesen Elektrolyten entsprechende Spannung sehr nahe gleich ist der EMK der Tropfelektrode in eben diesem Elektrolyten. Da jedenfalls die Diffusionsverhältnisse am Ausfluß einer Strahlelektrode und in einer sehr engen Kapillare sehr verschieden sind, so ergeben diese wichtigen, von F. KRUEGER durchgeführten Untersuchungen,[1]) daß man mit Hilfe der Strahlelektrode oder der Elektrokapillarkurve eine Elektrode vom absoluten Potential Null sehr nahe erreichen kann, und daß die Unsicherheit der aus den Messungen mit der Strahlelektrode gefundenen absoluten Potentiale den Betrag von ± 0,01 Volt nicht überschreiten dürfte.[2])

Immerhin ist es natürlich mißlich, diese den Meßfehler bei der Messung elektromotorischer Kräfte noch weit überschreitende Unsicherheit für eine Größe von so grundlegender Bedeutung, wie es die Elektrode vom Potential Null wäre, ruhig hinzunehmen.

Deshalb hat NERNST[3]) den Ausweg vorgeschlagen, vorläufig überhaupt auf eine, von dem durch die Bedingung $P = p$ gekennzeichneten „absoluten" Null-Potential ausgehende Zählung der Potentialwerte zu verzichten, und willkürlich irgend einer immer wieder sicher reproduzierbaren Elektrode das Potential Null zuzuschreiben. Hierbei ist es in mancher Hinsicht zweckmäßig, als Nullwert das Potential anzunehmen, welches Wasserstoff von Atmosphärendruck einer platinierten Platinelektrode erteilt, wenn diese in eine in bezug auf $H^{\cdot}$ normale Lösung taucht. So ist man zur „Normalwasserstoffelektrode" gelangt, deren Potential als das „relative" Null-Potential bezeichnet werden kann.



Figur 56.

Eine Form, in welcher man eine Wasserstoffelektrode für genaue Messungen zu benutzen pflegt, wird durch die nebenstehende Figur 56 erläutert[4]): Der aus einem KIPPschen Apparat mittels Zink und Schwefelsäure entwickelte und durch Wasser und Kaliumpermanganatlösung gewaschene Wasserstoff tritt zunächst durch eine Waschflasche, in welcher er durch 2-n-Schwefelsäure streicht, um deren Dampfspannung anzunehmen. 2-n-Schwefelsäure wird benutzt, weil in ihr die Konzentration des $H^{\cdot}$ als sehr nahe $= 1$ angenommen werden darf. Aus der Waschflasche gelangt der Wasserstoff an die etwa zur Hälfte in 2-n-Schwefelsäure tauchende platinierte Platinelektrode B, um durch den Luftabschluß H in die Atmosphäre zu entweichen. Ist die Elektrode einmal mit Wasserstoff gefüllt, so genügt es, der in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehaltenen Vorkehrung einen ganz langsamen, dauernden Wasserstoffstrom zuzuführen, um auf eine auf ± 0,0001 Volt sichere Konstanz ihres Potentials rechnen zu können. Die Ableitung zur Verbindung mit der gegen diese Normalelektrode zu messenden Elektrode kann ähnlich wie bei der Kalomelelektrode geschehen. Durch Aenderung der Beschickung kann man beliebig viele verschiedene Wasserstoffelektroden herstellen. Deren Potential aber liegt von dem der Normalwasserstoffelektrode um Beträge entfernt, welche man genau voraussagen kann, wenn

---

[1]) F. KRUEGER u. H. KRUMREICH, Z. Elektroch. **19**, 617; H. KRUMREICH, ebenda **19**, 622 (1913); vgl. auch W. PALMAER, Z. Elektroch. **9**, 754 (1903); Z. phys. Ch. **59**, 129 (1907).

[2]) Auf ganz anderer Grundlage und mit einem sehr abweichenden Ergebnis hat J. BILLITER eine Elektrode vom Potential Null herzustellen versucht (Z. Elektroch. **8**, 638 [1902], s. auch 1. Aufl. dieses Buches S. **114**), doch hat sich dieser Weg alz irrig herausgestellt (H. FREUNDLICH u. E. MAEKELT, Z. Elektroch. **15**, 161 [1909]).

[3]) Z. Elektroch. **7**, **253** (1900); s. auch ebenda **8**, **642** (1902). Vgl. hierzu W. OSTWALD, Z. phys. Ch. **35**, 333 (1900).

[4]) N. T. M. WILSMORE, Z. phys. Ch. **35**, 296 (1900); **36**, 91 (1901).

die $H^{\cdot}$-Konzentration der Füllung bekannt ist. Sei diese $\frac{1}{x}$ normal in bezug auf $H^{\cdot}$, so ist bei 18°

$$\varepsilon = -0{,}058 \log \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}},$$

wenn $p_{H^{\cdot}}$ der osmotische Druck der $H^{\cdot}$ in dieser Lösung ist. Sei er $p^1_{H^{\cdot}}$ für die durch $H^{\cdot}$ $^1/_1$-normale Lösung, so folgt, da für diese

$$0{,}058 \log \frac{P_H}{p^1_{H^{\cdot}}} = 0$$

angenommen wurde, $\varepsilon = -0{,}058 \log \frac{p^1_{H^{\cdot}}}{p_{H^{\cdot}}} = -0{,}058 \log x$. Durch Anwendung von Alkali- statt Säurelösungen kann man, wie oben schon hervorgehoben, zu außerordentlich kleinen $H^{\cdot}$-Konzentrationen gelangen. Besteht z. B. die Füllung der Elektrode aus $^1/_1$-*n*-*KOH*, so ist ihr Potential nach der EMK der Säure-Alkalikette (S. 163) = − 0,81 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode.

Für praktische Messungen besitzt nun die Kalomelelektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode einerseits den Vorzug der größeren Handlichkeit, andererseits bietet sie, wofern nicht gerade Potentiale an erheblich sauren oder alkalischen Lösungen zu messen sind, den Vorteil, daß die zwischen ihr und den angewandten Elektrolyten auftretenden kleinen EMK von Flüssigkeitsketten gewöhnlich vernachlässigt werden können. Man wird also auch dann, wenn man die Potentiale von Elektroden auf die Normalwasserstoffelektrode bezieht, oft die Messungen selbst mit Hilfe der Kalomelelektrode ausführen. Man bedarf dann also der Kenntnis des Potentialunterschiedes der Kalomelelektrode gegen die Wasserstoffelektrode. Aus einer Anzahl Ketten der Art: $Pt, H_2 \mid HCl \mid$ konzentr. $KCl \mid$ 0,1-*n*-KCl, $HgCl \mid Hg$, in denen die Konzentration der Salzsäure wechselte, und für die jedesmal die EMK der Flüssigkeitsketten $HCl \mid KCl$ berechnet wurden, ergab sich, daß die von diesen freie EMK der Kette $Pt, H_2 \mid$ 1,0-*n*-$H^{\cdot}$ 0,1-*n*-KCl, $HgCl$ KCl bei 18° 0,337 Volt beträgt.[1]) Bezeichnet man mit ε_h die auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Potentialwerte, so ist hiernach für $Hg \mid HgCl$ in $^1/_1$-*n*-KCl $\varepsilon_h = +0{,}286$ Volt; bei 25° beträgt dieser Wert + 0,285 Volt, bei 0° + 0,289 Volt; nach anderen Messungen amerikanischer Forscher[2]) ist bei 25° der Wert + 0,283 Volt anscheinend der genauere, doch soll hier bis zu anderweitiger Bestätigung dieser Ergebnisse der ältere Wert von + 0,286 Volt bei 18° beibehalten werden, zumal alle bei uns benutzten Werte von Einzelpotentialen hierauf bezogen sind. Da für die Normalkalomelelektrode das auf die Tropfelektrode bezogene Potential = + 0,560 Volt war, so folgt, wenn man die unter Zugrundelegung dieses Wertes gefundenen Potentiale mit ε_a bezeichnet,[3]) daß stets

$$\varepsilon_h = \varepsilon_a - 0{,}274 \text{ Volt}$$

ist. Die auf die Tropfelektrode bezogenen Potentialwerte ε_a nennt man auch „absolute", zum Unterschied von den auf die Wasserstoffelektrode bezogenen „relativen" Potentialen ε_h. Die letzteren sind, wie man sieht, um 0,274 Volt negativer als die ersteren.

D i e i m f o l g e n d e n a n g e g e b e n e n W e r t e d e r E i n z e l p o t e n t i a l e s o l l e n s t e t s a u f d i e N o r m a l w a s s e r s t o f f e l e k t r o d e v o n g l e i -

---

[1]) N. Bjerrum, Z. phys. Ch. **53**, 428 (1906); F. Auerbach, Z. Elektroch. **18**, 13 (1912).

[2]) G. N. Lewis, Th. B. Brighton, R. L. Sebastian, Jour. Am. Chem. Soc. **39**, 2245 (1917); A. A. Noyes u. J. H. Ellis, ebenda **39**, 2532 (1917); D. A. Mac Innes, ebenda **41**, 1086 (1919); J. A. Beallie, ebenda **42**, 1128 (1920).

[3]) Man hat auch vorgeschlagen, Potentialwerte, die dann als ε_c bezeichnet werden, auf die Kalomelelektrode als N u l l w e r t zu beziehen (Z. Elektroch. **9**, 686 [1903]); die in diesem Sinne gezählten Potentialwerte haben aber keine allgemeinere Aufnahme gefunden.

cher Temperatur als theoretischen Nullwert, d.h. bei 18° auf die Kalomelelektrode = +0,286 Volt als praktischen Vergleichswert, bezogen werden.

Außer der oben erwähnten Zehntelnormalelektrode werden für praktische Messungen oft auch noch andere leicht reproduzierbare Quecksilberelektroden gebraucht, und zwar da, wo man der Handlichkeit wegen auf die Wasserstoffelektrode gern verzichtet, solche mit Schwefelsäure oder Kalilauge als Füllungen.

Die Potentiale ε_h der meist gebrauchten und mit Ausnahme der Quecksilberoxydulelektrode auf 0,1 bis 0,2 Millivolt reproduzierbaren Bezugselektroden sind im folgenden zusammengestellt:

$Hg \mid HgCl$ in $^1/_1$-n-KCl = + 0,286 Volt bei 18°.
$Hg \mid HgCl$ in 0,1-n-KCl = + 0,337 Volt bei 0° bis 30°[3]).
$Hg \mid Hg_2SO_4$ in $^2/_1$-n-H_2SO_4 = + 0,676 Volt bei 18°[1]).
$Hg \mid Hg_2SO_4$ in $^1/_1$-n-H_2SO_4 = + 0,685 Volt bei 18°[2]).
$Hg \mid Hg_2SO_4$ in 0,1-n-H_2SO_4 = + 0,687 Volt bei 18°[2]).
$Hg \mid HgO$ in $^1/_1$-n-KOH = + [0,107—0,00011 (t — 25°)] Volt[3]).

Die Werte der Metallpotentiale werden stets gegen die Kalomelelektrode gemessen und sind besonders für die Sulfatlösungen festgestellt worden. Im folgenden sind die zurzeit als die sichersten geltenden Werte zusammengestellt,[4]) und zwar sowohl als ε_h, auf die Wasserstoffelektrode = 0 bezogen, als auch als ε_a, auf die Kalomelelektrode = +0,560 Volt bezogen, wie es früher allgemein geschah. Da nun die in den einzelnen Fällen benutzten Elektrolyte auch bei gleicher Normalität doch nicht gleiche Ionenkonzentrationen besitzen, hat man, um die Werte tunlichst vergleichbar zu machen, die „elektrolytischen Potentiale" EP berechnet. In der folgenden Uebersicht sind auch einige dieser immerhin etwas hypothetischen Werte angegeben, sowie die zu ihrer Berechnung aus Leitfähigkeitsmessungen in den bei den Messungen benutzten Lösungen angenommenen Ionenkonzentrationen. Gegen eine Lösung, welche in bezug auf ein n-wertiges Metallion c-fach normal ist, zeigt das Metall dann bei 18° das Potential (S. 000)

$$\varepsilon_h = \mp \mathrm{EP} + \frac{0.058}{n} \log c.$$

Die in der Uebersicht auf der folgenden Seite nach der Lage ihrer gegen ihre einfachen Salze sich ergebenden Potentiale zusammengestellte Aufeinanderfolge der Metalle stellt deren Spannungsreihe dar. Ohne weiteres zeigt diese, daß, wenn man ein in dieser Reihe stehendes Metall mit einem ihm folgendem zu einem die betreffenden Lösungen enthaltenden galvanischen Element vereinigt, das in der Reihe oben stehende Metall den negativen Pol bildet, und im Element der positive Strom von ihm zu dem unten stehenden Metall fließt, bei letzterem also als positivem Pole der Kette aus dieser in den Schließungskreis hinein austritt, und daß die EMK dieses Elementes gleich der Differenz der in der Uebersicht verzeichneten Potentiale ist.

---

[1]) Wilsmore a. a. O.

[2]) Nach Sauer a. a. O., R. Luther u. A. C. Michin, Z. Elektroch. **14**, 828 (1908). Die hier wie bei anderen Sulfatelektroden zu beobachtende, auffallend geringe Abhängigkeit des beobachteten Potentials von der Schwefelsäurekonzentration rührt daher, daß für die Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$ nur die der SO_4'' maßgebend ist, und mit zunehmender Verdünnung die z. B. in 1-n-H_2SO_4 nur erst geringfügige zweite Dissoziation $HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''$ an Umfang zunimmt, so daß in 0,1-n-Säure die Konzentration der SO_4'' nur wenig kleiner ist als dort.

[3]) F. G. Donnan u. A. J. Allmand, Jour. Chem. Soc. **99**, 845 (1911). Eine entsprechende, von der Flüssigkeitskette freie, aber nicht die Normal-Wasserstoffelektrode enthaltende Kette ist: $H_2 \mid$ 0,1-n-$HCl \mid HgCl \mid Hg$; ihre EMK ist bei 25° zu 0,3988 ± 0,0002 Volt gefunden (N. E. Loomis u. M. E. Meacham, Jour. Am. Chem. Soc. **38**, 2310 ([1916]).

[4]) R. Abegg, F. Auerbach, R. Luther, Abhdlg. d. Buns.-Ges. **4** (1911) und **8** (1915).

Gemessene Elektrode	Ionen-konz.	ε_h	ε_a	EP ε_h
$Mg \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}MgSO_4$	0,13	— 1,72 [1]	— 1,45	
$Mn \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}MnSO_4$		— 1,089	— 0,815	
$Zn \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}ZnSO_4$	0,11	— 0,796	— 0,522	— 0,758 ± 0,002 (25°) [2]
$Cd \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}CdSO_4$	0,11	— 0,426	— 0,152	— 0,399 ± 0,001 (25°) [2]
$Tl \mid 0{,}11\text{-}n\text{-}Tl_2SO_4$	0,065	— 0,396	— 0,122	— 0,32
$Fe \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}FeSO_4$ [3]	0,12	— 0,46	— 0,19	— 0,43
$Co \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}CoSO_4$ [3]	0,11	— 0,32	— 0,05	— 0,29
$Ni \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}NiSO_4$ [3]	0,11	— 0,26	+ 0,01	— 0,23
$Sn \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}SnSO_4$		— 0,190	+ 0,084	— 0,143 [4]
$Pb \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}Pb(NO_3)_2$	0,22	— 0,148	+ 0,126	— 0,129 [5]
$H_2 \mid 2{,}0\text{-}n\text{-}H_2SO_4$	1,00	∓ 0,000	+ 0,274	∓ 0,00
$Sb \mid 0{,}005\text{-}n\text{-}Sb_2(SO_4)_3$ in $2{,}0\text{-}n\text{-}H_2SO_4$ [6]		+ 0,160	+ 0,434	
$Bi \mid 0{,}65\text{-}n\text{-}Bi_2(SiF_6)_3$		+ 0,295	+ 0,569	
$Cu \mid 1{,}0\text{-}n\text{-}CuSO_4$	0,11	+ 0,307	+ 0,581	+ 0,34
$Ag \mid 0{,}5\text{-}n\text{-}AgNO_3$	0,30	+ 0,775	+ 1,049	+ 0,80
$Au \mid AuCl_4'$				+ 1,001 [7]

Die hier angegebene relative Stellung der Metalle ist dieselbe, ob die Salzlösungen, in welche sie eintauchen, etwa Sulfate, Nitrate, Chloride, Acetate oder andere einfache Salze in äquivalenter Konzentration enthalten, da in ihnen der Dissoziationsgrad, also der osmotische Druck der Metallionen, sich für die Salze des gleichen Metalles meist verhältnismäßig wenig, und dann im gleichen Sinne, verändert. Die Anwendung dieser verschiedenen Salze ändert also die Potentialwerte für dasselbe Metall im allgemeinen nur wenig.[8]

Ganz anders wird aber die Sachlage, wenn man zu den Lösungen von Komplexsalzen der Metalle übergeht. In diesen ist ja, wie wir schon mehrfach erörterten, nur ein sehr kleiner Bruchteil der gelösten Metallmenge als in Gestalt freier Ionen vorhanden anzunehmen, und die Metalle zeigen gegen Lösungen ihrer Komplexsalze im allgemeinen erheblich negativere Potentiale als gegen ihre einfachen Salze.

In den Komplexsalzen aber rührt die Konzentration der Metallionen nur daher, daß die komplexen Ionen in gewissem Grade in ihre Bestandteile dissoziiert sind. Der Grad dieses Zerfalls ist aber je nach der Natur des komplexen Ions ein sehr wechselnder. Sind komplexe Ionen unedlerer Metalle reichlicher in ihre Bestandteile zerfallen als die analogen Ionen edlerer Metalle, so daß also in den Formeln

$$\varepsilon_1 = \frac{0{,}0002\,T}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} \text{ und } \varepsilon_2 = \frac{0{,}0002\,T}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2}$$

$P_1 > P_2$, aber auch $p_1 > p_2$ ist, so kann ε_2 näher an ε_1 zu liegen kommen als für den Fall $p_1 = p_2$, ja es kann sogar negativer werden als jenes. Die folgende

[1]) R. Kremann u. Mueller, Z. f. Metallkunde **12**, 303 (1920).
[2]) W. G. Horsch, Jour. Am. Chem. Soc. **41**, 1787 (1919) nach Messungen an Chloridlösungen.
[3]) Diese Werte beziehen sich auf die fein verteilten Metalle; im kompakten Zustande (als Draht oder Blech) geben sie um etwa 3 Centivolt positivere Werte. Th. Richards und G. E. Behr jun. (Z. phys. Ch. **58**, 401 [1907]); E. P. Schoch (Am. Chem. Jour. **41**, 208 [1909]); A. Schweitzer (Z. Elektroch. **15**, 602 [1909]); R. Schildbach (Z. Elektroch. **16**, 967 [1910]).
[4]) A. A. Noyes u. K. Toabe, Jour. Am. Chem. Soc. **39**, 1537 (1917).
[5]) F. H. Getmann, Jour. Am. Chem. Soc. **38**, 792 (1916); **40**, 611 (1918).
[6]) C. Sprent, Dissert. Dresden 1910, S. 40.
[7]) N. Bjerrum u. A. Kirschner, Chem. Zentralbl. 1920, I, 417.
[8]) B. Neumann, Z. phys. Ch. **14**, 229 (1894).

Uebersicht[1]) von Werten von ε_h kann dies für die Lösungen einiger komplexen Alkalimetallcyanidsalze erläutern.

	Elektrolyt $^1/_1$-n-MSO_4	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^2/_{10}$ „ KCy in 1 l	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^4/_{10}$ „ KCy in 1 l	Elektrolyt enthält $^1/_{10}$ Mol MCy_x + $^{10}/_{10}$ „ KCy in 1 l
Zn	— 0,801 Volt	— 1,033 Volt	— 1,182 Volt	— 1,231 Volt
Cd	— 0,439 „	— 0,705 „	— 0,871 „	— 0,904 „
Cu	+ 0,308 „	— 0,610 „	— 0,964 „	— 1,169 „

Man sieht, das in Sulfatlösungen gegen Zink um 1,1 Volt positivere Kupfer rückt in der Lösung des Kaliumdoppelcyanidsalzes dem Zink immer näher, schließlich bis auf etwa 0,06 Volt und vertauscht dabei seine Stellung gegenüber dem Kadmium. Es bedeutet dies, daß in Kaliumcuprocyanidlösungen das Anion $CuCy_2{}'$ bzw. das bei größerem KCy-Ueberschuß bestehende Anion $CuCy_4{}'''$ nur sehr wenig nach $CuCy_2{}' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2\,Cy'$ und besonders wenig nach $CuCy_4{}''' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 4\,Cy'$, in den Zink- oder Kadmiumlösungen die Anionen $ZnCy_4{}''$ bzw. $CdCy_4{}''$ aber erheblich reichlicher nach $RCy_4{}'' \rightleftarrows R^{\cdot\cdot} + 4\,Cy'$ zerfallen sind.[2]) In Parallele zu dem erörterten elktromotorischen Verhalten der drei Metalle steht die Tatsache, daß bei Gegenwart von überschüssigem Cyankalium aus Kaliumcuprocyanid Schwefelwasserstoff kein Kupfersulfür fällt, während er aus den Lösungen der Doppelcyanide von Zink und Kadmium deren Sulfide quantitativ abscheidet. Hier also sind die Metallionen in solcher Konzentration vorhanden, daß sie durch Schwefelwasserstoff nachweisbar sind, in der Kupferkaliumcyanürlösung aber sind sie durch dies Reagens nicht mehr nachweisbar. Dabei ist Schwefelkupfer viel schwerer löslich als Schwefelzink oder Schwefelkadmium, da es von diesen sofort aus neutraler Kupfersulfatlösung abgeschieden wird; es ist daher Schwefelwasserstoff bekanntlich auf Kupfer ein viel empfindlicheres Reagens als auf Zink oder Kadmium. Dies alles zeigt, wieviel kleiner in Cyanidkomplexlösung die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ ist als die der $Zn^{\cdot\cdot}$ oder $Cd^{\cdot\cdot}$ in den oben besprochenen Lösungen. Bei Cyankaliüberschuß steigt das Kupferpotential schneller an als das Zink- oder Kadmiumpotential, weil es dort zwei komplexe Anionen $CuCy_2{}'$ und $CuCy_4{}'''$ gibt, deren zweites mit steigender KCy-Konzentration immer stärker vorwiegt und weit komplexer ist als das erste, aus dessen Lösung z. B. Schwefelwasserstoff nach Kupfer fällt; von *Zn* und *Cd* aber besteht nur je ein komplexes Cyananion.

Aus obiger Uebersicht folgt weiter die interessante Tatsache, daß man durch Kombination von $Zn \mid ZnSO_4$ mit $Cu \mid$ konz. KCN zu einem Daniellschen Element gelangt, in welchem Kupfer die Lösungselektrode, also der negative Pol ist, während im äußeren Schließungsdraht der positive Strom vom Zink zum Kupfer geht.

Betrachten wir schließlich auch den Einfluß der Konzentrationsänderung einer Metallsalzlösung auf den Betrag des Potentials des Metalles gegen diese. Jeder Abnahme der Konzentration der freien Metallionen um eine Zehnerpotenz entspricht (S. 163) bei gewöhnlicher Temperatur für ein n-wertiges Metall ein Unedlerwerden des Potentials um $^1/_n \cdot 0{,}058$ Volt. Dabei ist aber zu beachten, daß keineswegs bei jeder Verdünnung einer Salzlösung z. B. auf das Zehnfache die Konzentration der Metallionen auf $^1/_{10}$ herabgeht. Ist das Salz in der Ausgangslösung nur teilweise dissoziiert, so bewirkt die Verdünnung ein Ansteigen des in die freien Ionen gespaltenen Bruchteils des Salzes. Noch mehr geschieht dies, wenn die Salzmolekeln unter sich

[1]) F. Spitzer, Z. Elektroch. **11**, 345 (1905) und Bestimmungen von B. Diethelm.
[2]) Vgl. hierzu die Fußnote auf S. 162.

Komplexe bilden (S. 78). Dann werden z. B. in einer Sulfatlösung die freien Metallionen geliefert durch die Gleichgewichte:

$$MSO_4 \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + SO_4'' \qquad (1)$$

$$M[(MSO_4)_n SO_4] \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + M(SO_4)''_{n+1}. \qquad (2)$$

Mit zunehmender Verdünnung schreitet hierbei nicht nur die elektrolytische Dissoziation vorwärts, sondern auch der Zerfall des Komplexes

$$M[(MSO_4)_n SO_4] \rightleftarrows (n+1)\, MSO_4, \qquad (3)$$

welcher wieder das Material für Gleichgewicht (1) vergrößert.

Diese Umstände wirken dahin, daß sehr oft bei zweiwertigen Schwermetallen der Potentialanstieg bei Verzehnfachung des Lösungsvolumens beträchtlich hinter dem einer Zehnerpotenz in der Ionenkonzentration entsprechenden Betrage von 0,029 Volt zurückbleibt. Folgende Beispiele[1]) zeigen dies:

Konz. des Metall-salzes in Mol/l.	ε_h für *Zn* in Lösungen von				ε_h für *Cd* in Lösungen von			ε_h für *Pb* in Lösungen von	
	Nitrat	Chlorid	Sulfat	Acetat	Nitrat	Chlorid	Sulfat	Nitrat	Acetat
0,5	− 0,744	− 0,779	− 0,799	− 0,798	− 0,404	− 0,443	− 0,429	− 0,151	− 0,190
0,05	− 0,789	− 0,807	− 0,817	− 0,812	− 0,434	− 0,455	− 0,437	− 0,172	− 0,195
0,005	− 0,819	− 0,821	− 0,835	− 0,819	− 0,460	− 0,466	− 0,438	− 0,202	− 0,207

Aus den wechselnden Abnahmen der Potentiale bei der gleichen Verdünnung erkennt man, daß diese geringere Aenderungen in der Konzentration hervorbringt, die Neigung zur Selbstkomplexbildung also wohl größer wird, in der Reihenfolge Nitrat, Chlorid, Sulfat, Acetat.

Erteilt man der Lösung einen konstanten Ueberschuß der Anionen, etwa durch Zusatz des gleichionigen Alkalisalzes, so werden bei Verminderung der Metallsalzkonzentration die den Bruchteil der freien Metallionen steigernden Einflüsse zurückgedrängt, und das Potential ändert sich der Konzentrationsverminderung der Metallionen entsprechend, unter Umständen sogar stärker, weil der Ueberschuß der Anionen im Verhältnis zum Metallsalz immer größer wird. Umgekehrt aber wird, wenn eine solche Lösung in solcher Weise verdünnt wird, daß die Konzentrationen von Metallsalz und Alkalisalz im gleichen Maße abnehmen, die Konzentration der freien Metallionen besonders wenig sich vermindern, ja sie kann sogar zunehmen, so daß dann das Potential durch Verdünnung der Lösung positiver wird. Folgende Beispiele[1]) erläutern dies:

Konz. des Metall-salzes in Mol/l.	Konz. des Alkali-salzes in Mol/l.	ε_h für *Zn* in Lösungen von				ε_h für *Cd* in Lösungen von			ε_h für *Pb* in Lösungen von	
		Nitrat	Chlorid	Sulfat	Acetat	Nitrat	Chlorid	Sulfat	Nitrat	Acetat
0,5	1	−0,750	−0,789	−0,808	−0,824	−0,412	−0,477	−0,442	−0,169	−0,243
0,05	1	−0,795	−0,819	−0,836	−0,848	−0,449	−0,507	−0,471	−0,200	−0,269
0,005	1	−0,831	−0,836	−0,865	−0,872	−0,478	−0,534	−0,497	−0,239	−0,299
0,05	0,1	−0,792	−0,813	−0,823	−0,821	−0,440	−0,468	−0,449	−0,179	−0,217
0,005	0,01	−0,819	−0,823	−0,839	−0,824	−0,466	−0,466	−0,455	−0,200	−0,214

[1]) Nach R. ABEGG u. ST. LABENDZINSKI, Z. Elektroch. **10**, 77 (1904); vgl. auch F. FOERSTER u. J. YAMASAKI, Z. Elektroch. **17**, 361 (1911).

Sehr verbreitet und oft stark hervortretend sind, wie nicht anders zu erwarten, diese Erscheinungen bei den eigentlichen Komplexsalzen. Dies wird durch folgende Beispiele[1]) belegt:

a) Metallkonzentration nimmt ab, Konzentration des Komplexbildners ist konstant.

Ag / 0,1 Mol $AgCy$, 0,3 Mol KCy in 1 l	ε_h = —0,396	Volt
Ag / 0,01 Mol $AgCy$, 0,3 Mol KCy in 1 l	—0,493	„
Cu / 0,025 Mol $CuCy$, 0,1 Mol KCy in 1 l	—0,802	„
Cu / 0,0025 Mol $CuCy$, 0,1 Mol KCy in 1 l	—0,890	„

b) Konzentration des Metallsalzes und des Komplexbildners nehmen in gleichem Maße ab.

Zn / 0,1 Mol $ZnCy_2$, 0,4 Mol KCy in 1 l	ε_h = —1,182	Volt
Zn / 0,025 Mol $ZnCy_2$, 0,1 Mol KCy in 1 l	—1,114	„
Zn / 0,0025 Mol $ZnCy_2$, 0,01 Mol KCy in 1 l	—1,029	„
Sb / 0,2 Mol Na_3SbS_3, 1,05 Mol Na_2S, 0,58 Mol KCy in 1 l .	—0,828	„
Sb / 0,022 Mol Na_3SbS_3, 0,117 Mol Na_2S, 0,064 Mol KCy in 1 l	—0,685	„
Cu / 0,15 Mol $Cu^{\cdot}$, 3,0 Mol NH_3 in 1 l	—0,185	„
Cu / 0,05 Mol $Cu^{\cdot}$, 0,95 Mol NH_3 in 1 l	—0,124	„

In allen Fällen der letztgenannten Art würde eine mit je zwei zusammengehörigen Lösungen hergestellte Konzentrationskette auf der Seite der verdünnten Lösung ihren positiven Pol haben.

Streng eindeutig bestimmt ist das Potential eines Metalles durch Konzentration und Temperatur der Lösung seines Salzes, in die es taucht, noch nicht; denn auch das gleiche Metall tritt vielfach in verschiedenen Modifikationen auf, von denen keineswegs bei gewöhnlicher Temperatur immer nur die für diese stabile Form auftritt. Vielmehr sind vielfach die bei höherer Temperatur beständigen Formen infolge ihrer Umwandlungsträgheit auch bei gewöhnlicher Temperatur metastabil noch mehr oder weniger vorhanden.[2]) Ihr Potential muß etwas verschieden sein von dem der stabilen Form, und zwar um so unedler, je weiter die Temperatur, bei der es besteht, von der entfernt ist, bei der es stabil ist. Doch sind, soviel wir bisher wissen, die Potentialunterschiede der verschiedenen Formen des gleichen Metalles nur sehr klein.

6. Die chemischen Vorgänge zwischen den Metallen, ihre Wärmeentwicklung und ihre Elektrizitätslieferung.

Die Spannungsreihe der Metalle kann auch so aufgefaßt werden, daß gegenüber ihren Lösungen von äquivalenter Ionenkonzentration jedes in ihr voraufgehende Metall eine größere Neigung als jedes folgende Metall besitzt, Ionen in seine Lösung zu entsenden. Infolgedessen kann jedes voraufgehende Metall jedes folgende zwingen, seinen Ionenstand aufzugeben, kann es also aus seiner Lösung fällen, indem es selbst in Lösung geht. So überzieht sich Eisen, welches in eine Kupfersulfatlösung taucht, mit rotem Kupfer, oder bedeckt sich Zink in einer Bleilösung mit Bleikriställchen; aus Quecksilber, welches sich unter verdünnter Silberlösung befindet, wachsen schöne Nadeln einer festen Lösung von Quecksilber und Silber hervor.[3])

---

[1]) Nach F. Spitzer, Z. Elektroch. **11**, 350 (1905); A. Brunner, Dissert. Zürich 1907; F. Blankenberg, Dissert. Dresden 1907; Joh. Wolf, Dissert. Dresden 1908; vgl. auch F. Kunschert, Z. anorg. Ch. **41**, 337 (1904).

[2]) E. Cohen u. C. van Eijk, Z. phys. Ch. **30**, 601 (1899); E. Cohen u. A. L. Th. Moesveld bzw. W. D. Heldermann, Z. phys. Ch. **85**, 419 (1913); **87**, 409, 419, 426, 431 (1914); **89**, 489, 493, 638, 728, 733, 742, 748, 757 (1915); **94**, 450 (1920).

[3]) Eine Anzahl hübscher Versuche über diese Erscheinungen beschreibt G. Gruber, Z. phys. u. chem. Unterricht **28**, 305 (1915).

Im scheinbaren Widerspruch hierzu steht die Beobachtung,[1]) daß, wenn man Gold mit Drähten von unedlem Metall, wie *Zn*, *Cd* oder *Sn*, umwickelt und es so in die Lösungen dieser Metalle taucht, das Gold sich weiß färbt, also diese unedlen Metalle auf ihm abgeschieden werden. Aehnliches, wenn auch schwächer und nur in heißen Lösungen, beobachtet man an Kupfer. Behandelt man das weiß gewordene Gold mit Säuren, so zeigen sich nach Entfernung der unedleren Metalle dunkle Flecken von gelockerten Goldteilchen, ein Zeichen, daß die Metalle in das Gold eindiffundiert waren. Die Erklärung der Erscheinung ist darin zu erblicken, daß durch Eindiffundieren in das Kristallgefüge eines edleren Metalles ein unedleres seinen Lösungsdruck vermindert, so daß in einer Kette: freies unedleres Metall | Salz dieses Metalles | eindiffundiertes unedlers Metall, das letztere den positiven Pol bildet, sich also wie ein edleres Metall verhält. Das Gold wirkt hier also nicht etwa so wie Eisen, Kupfer fällend, dadurch daß es seine Ionen in Lösung sendet, sondern nur dadurch, daß es dem unedleren Metall Gelegenheit gibt, seinen Lösungsdruck zu vermindern. Das reine unedlere Metall sendet vielmehr auch hier seine Ionen in die Lösung.

Daß in der Tat starre Metalle ineinander diffundieren können, wird durch mancherlei Erfahrungen bestätigt. Gold und Blei z. B. vereinigen sich unter gegenseitiger Durchdringung ebenso wie Eisen und Nickel schon bei Berührung unter gelindem Druck auf das innigste miteinander, und bei dauerndem Druck kann Gold bei 100° und darüber durch ein dickes Bleistück allmählich hindurchdiffundieren.[2]) Ein dünn mit Kupfer überzogenes Zinkstück wird nach einiger Zeit wieder weiß, indem das Kupfer in das Innere des Zinks dringt; ein verkupfertes und dann dünn mit grauem Zink überzogenes Platindrahtnetz nimmt bei 180° schon in kurzer Zeit die Farbe des Messings an.

Diese Verhältnisse treten auch vielfach in Erscheinung, wenn ein unedleres Metall aus v e r d ü n n t e r Lösung ein edleres niederschlägt.[3]) Dann wird dieses in feiner Verteilung abgeschieden; in den dabei sich bildenden kurz geschlossenen Elementen mit dem fällenden bietet also das edlere Metall durch seine sehr große Oberfläche Diffusionsvorgängen, wo diese möglich sind, besonders günstige Gelegenheit. So scheidet Zink aus verdünnten Kupfer-, Silber- oder Goldlösungen schwarze Niederschläge ab, die auch reich an Zink sind, ähnlich verhalten sich *Cd* und *Sn*, während z. B. durch *Zn* gefälltes *Pb* oder durch *Fe* gefälltes *Cu* immer frei sind vom fällenden Metall. Mehrfach sind die beide Metalle enthaltenden Fällungen deutlich kristallisch und annähernd nach ganzzahligen Atomverhältnissen zusammengesetzt, z. B. $SnCu_3$, $CdCu_2$, $CdAu_3$. Das Diffusionsvermögen der Metalle ineinander tritt regelmäßig dort auf, wo die Metalle aus dem Schmelzfluß in atomistischen Verbindungen zu kristallisieren vermögen[4]); in solchen vermindert sich durch die chemische Bindung der Lösungsdruck besonders stark (vgl. Kap. 11, 2, b, III). Es liegt nahe, daß diese chemische Bindung auch in diesen Fällen mitwirkt, wenn auch die gefällten, atomistisch zusammengesetzten Niederschläge sich chemisch etwas reaktionsfähiger erweisen als die erschmolzenen Verbindungen, vermutlich da sie schwerer rein zu erhalten sind als diese.

Die chemischen Vorgänge, welche bei der Abscheidung eines Metalles durch ein anderes sich abspielen, sind, wenn man sie in galvanischen Elementen verlaufen läßt, wie wir oben erkannten, die Quelle der elektromotorischen Kraft der Zellen vom Typus der DANIELLschen. Bringt man aber die hier aufeinander wirkenden Stoffe in ein einziges Gefäß zusammen, so daß der chemische Vorgang zwischen ihnen sich hier abspielt, so bemerkt man, sehr sinnfällig z. B. beim Schütteln einer

---

[1]) F. M. RAOULT, Compt. rend. **76**, 156 (1873).
[2]) ROBERTS AUSTEN, Proc. Roy. Soc. 1896, 283.
[3]) F. MYLIUS u. O. FROMM, Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 630 (1894).
[4]) G. TAMMANN, Z. anorg. Ch. **107**, 218 ff. (1919).

gesättigten Kupfersulfatlösung mit einem Ueberschusse von Zinkstaub, das Auftreten von Wärme; stellt man das Reaktionsgefäß in ein Kalorimeter, so kann man die Wärmetönung des Vorganges bestimmen. Lange hat man geglaubt, daß einerseits die von einem Vorgange ohne Stromlieferung entwickelte Wärmemenge und andererseits die elektrische Energie, welche er zu liefern vermag, einander äquivalent seien, entsprechend der oben (S. 12) entwickelten Beziehung 1 Volt $\times$ 1 Coulomb = 0,239 cal.

Würde diese Aequivalenz wirklich bestehen, so wäre zwischen der auf 1 Grammatom bezogenen Wärmetönung Q des Vorganges:

$$M_1 + M_2X = M_2 + M_1X + Q \text{ cal},$$

wo M_1 und M_2 zwei n-wertige Metalle, X ein n-wertiger negativer Rest sind, und der von ihm gelieferten elektrischen Energie εnF die Beziehung: $0{,}239 \cdot \varepsilon nF = Q$ vorhanden. Setzt man für F seinen Wert 96 500 Coulomb ein, so wird

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23\,063} \text{ Volt}.$$

Man würde nach dieser, von W. Thomson herrührenden und nach ihm benannten Formel aus der Wärmetönung eines Vorganges die elektromotorische Kraft einer Kette vorausberechnen können, in welcher dieser Vorgang sich abspielt.

Die sehr häufig gefundene Abweichung zwischen den Ergebnissen dieser Rechnung und dem Versuch führte W. Gibbs und unabhängig von ihm H. v. Helmholtz zu einer näheren Untersuchung dieser Beziehungen. Die Grundzüge dieser Ueberlegungen können vielleicht folgendermaßen dargestellt werden:

Wenn ein System Arbeit leistet, indem seine Energie in andersartige Energieformen quantitativ übergeht, können bezüglich der gelieferten Energieart zwei Fälle eintreten: entweder kann die Wiederzufuhr der erzeugten Energie zu dem verwandelten Systems das ursprüngliche System zurückbilden, die Energiewandlung ist also eine umkehrbare, oder eine solche Rückverwandlung ist unmöglich, die Energieverwandlung also nicht umkehrbar. Die in umkehrbarer Weise Arbeit leistende Energie ist allein die von uns frei verwandelbare und zu nützlicher Arbeit verfügbare; sie ist von v. Helmholtz als freie Energie bezeichnet worden. Solche Energieformen sind z. B. mechanische und elektrische Energie, deren gegenseitige Umwandelbarkeit in der Beziehung der Dynamomaschine zum Elektromotor zum Ausdruck kommt, oder chemische und elektrische Energie, deren Beziehung durch die Umkehrbarkeit der gewöhnlichen galvanischen Elemente erläutert wird; der in diesen die Spannung erzeugende Lösungsdruck der Metalle kann als Maß von deren freier (chemischer) Energie angesehen werden. Eine nicht umkehrbar verlaufende Energieänderung ist dagegen die Wärmeerzeugung durch ein arbeitendes System: die durch Reibung entstehende Wärme kann nicht ohne sonstige Veränderungen der Maschine oder der äußeren Umstände zur quantitativen Rückgewinnung der dabei verbrauchten mechanischen Energie benutzt werden.

Wenn nun ein System freie Energie zu liefern vermag, so braucht es darum aber nicht ausschließlich freie Energie zu liefern; es kann zugleich auch Wärme erzeugen, und deren Entstehung ist dann mit der Lieferung der freien Energie je nach der Art des arbeitenden Systems in bestimmter Weise verknüpft. Es wird sich dann bei ausschließlicher Wärmelieferung die abgegebene Gesamtenergie des Systems im Vergleich zur Wärmeentwicklung im galvanischen Element um einen soviel größeren Betrag ändern, als in diesem an frei verwandelbarer, „freier" Energie von ihm geliefert wird. Andererseits aber kann ein System bei seiner unter Lieferung frei verwandelbarer Energieformen erfolgenden Betätigung auch Wärme der Umgebung zwingen, in verwandelbare Energieformen über-

zugehen, dann wird die von dem System bei ausschließlicher Wärmelieferung abgegebene gesamte Energie kleiner sein als die mit seiner Hilfe erzeugte freie Energie.

Wenn nun ein System bald ausschließlich unter Wärmeentwicklung eine Veränderung vollzieht, bald die gleiche Aenderung aber unter Erzeugung einer frei verwandelbaren Energieform durchführt, so kann letztere nur dann der im ersten Fall entwickelten Wärme genau äquivalent sein, wenn mit der Erzeugung der frei verwandelbaren Energieform durch das gedachte System keine Wärmeentwicklung bzw. keine Wärmeaufnahme aus der Umgebung naturnotwendig verbunden ist. Im umgekehrten Falle wird die bei ausschließlicher Wärmelieferung eintretende Gesamtenergieänderung Q, welche man als die Wärmetönung des Vorganges bezeichnet, verschieden sein von der Aenderung A der freien Energie; für die Differenz dieser Größen gilt das HELMHOLTZ-GIBBS sche Gesetz:

$$Q - A = - T \frac{dA}{dT},$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet.

Dieses Gesetz besagt, daß nur, wenn die Aenderung der freien Energie eines Systems mit der Temperatur $\frac{dA}{dT} = 0$ wird, völlige Aequivalenz zwischen der von diesem System zu erzeugenden Wärme Q und der von ihm zu liefernden freien Energie A bestehen kann.

Sei dieses System ein zu chemischer Umwandlung veranlagtes, so kann es entweder nur Wärme liefern oder aber im galvanischen Element elektrische Energie und dann zugleich irgendwelche Wärmeänderungen in der Umgebung hervorrufen. Dann besagt das oben angeführte Gesetz, wenn darin Q und A in Kalorien ausgedrückt werden, für diesen Fall

$$Q - 0{,}239 \cdot \varepsilon \cdot nF = - T \cdot \frac{0{,}239\, n \cdot F \cdot d\varepsilon}{dT}$$

oder:

$$\varepsilon = \frac{Q}{n \cdot 23063} + T \frac{d\varepsilon}{dT}.$$

Die Formel lehrt, daß, wenn $\frac{d\varepsilon}{dT}$ positiv ist, ε größer ist, als der Wärmetönung des chemischen Prozesses entspricht, in diesem Falle also der letztere bei seinem isothermen Verlauf im galvanischen Element Wärme aus der Umgebung zu zwingen vermag, sich in elektrische Energie zu verwandeln, oder daß sonst das Element unter Abkühlung arbeitet. Ist dagegen, was tatsächlich der häufigere Fall ist, $\frac{d\varepsilon}{dT}$ negativ, dann ist ε kleiner als der Wärmetönung entspräche, und das Element gibt, während es Strom isotherm liefert, zugleich Wärme an die Umgebung ab, oder es arbeitet anderenfalls unter Erwärmung. Nur wenn $\frac{d\varepsilon}{dT} = 0$ ist, kann die THOMSON sche Regel gültig sein, beim DANIELLschen Element ist dies annähernd der Fall. In welchem Grade in diesem und anderen Fällen diese Betrachtungen durch die Tatsachen bestätigt werden, zeigt die Uebersicht auf folgender Seite, in welcher die durch Versuche bestimmten Werte der EMK, und außerdem deren Aenderung für 1° C sowie die Wärmetönung der im Element sich abspielenden Vorgänge, nach den genauen Messungen von H. JAHN [1]) und von ST. BUGARSKY [2]) zusammengestellt sind.

---

[1]) Ann. Phys. [3] **28**, 21 (1886); **50**, 189 (1893). Vgl. auch E. COHEN, F. D. CHATTAWAY und W. TOMBROCK, Z. phys. Ch. **60**, 706 (1907).

[2]) Z. anorg. Ch. **14**, 145 (1897).

	ε bei 0° in Volt	Q beobachtet in cal	$0{,}239 \cdot \varepsilon \cdot nF$ in cal	$\frac{d\varepsilon}{dT}$ in $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$	Wärmetönung im Element berechnet aus $\frac{d\varepsilon}{dT}$	Wärmetönung im Element berechnet aus $Q - 0{,}239 \cdot \varepsilon \cdot nF$
$Cu \mid CuSO_4 + 100 H_2O$, $ZnSO_4 + 100 H_2O \mid Zn$	1,0962	50110	50575	$+0{,}34 \cdot 10^{-4}$	−428	−465
Ag, $AgCl \mid ZnCl_2 + 100 H_2O \mid Zn$	1,015	52046	46819	$-4{,}02 \cdot 10^{-4}$	+5062	+5227
Ag, $AgBr \mid ZnBr_2 + 25 H_2O \mid Zn$	0,828	3764	38192	$-1{,}05 \cdot 10^{-4}$	+1322	+1572
Hg, $Hg_2Cl_2 \mid 0{,}1$-n-$KCl \mid 1{,}0$-n-$KNO_3 \mid 0{,}01$-n-$KOH \mid Hg_2O$, Hg	0,1636 (18,5°)	−3280	7544	$-8{,}37 \cdot 10^{-4}$	−11233	−10824
$Hg \mid Hg_2(C_2H_3O_2)_2 \mid 1{,}0$-$n$-$KC_2H_3O_2 \mid 0{,}01$-$n$-$KOH \mid Hg_2O \mid Hg$	0,2641	13270	12181	$-0{,}81 \cdot 10^{-4}$	+1092	+1089

Dem Bestreben, aus Wärmetönungen chemischer Vorgänge elektromotorische Kräfte galvanischer Ketten vorauszuberechnen, kann also auf Grund der einfachen Aequivalenz von Wärme und elektrischer Energie gemäß der Natur der Sache nicht genügt werden. Neuerdings hat aber W. NERNST[1]), gestützt auf ein neues von ihm aufgefundenes Theorem der Wärme, einen Weg gewiesen, der es gestattet, die elektromotorischen Kräfte bestimmter Ketten lediglich aus thermischen Größen der betreffenden chemischen Systeme zu berechnen (aus der Wärmetönung, den spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe und der Temperaturabhängigkeit dieser spezifischen Wärmen bis in sehr niedere Temperaturgebiete). Soweit solche Berechnungen bisher möglich waren, haben sich ihre Ergebnisse in sehr guter Uebereinstimmung mit der Beobachtung gezeigt. Ein näheres Eingehen auf diese sehr interessanten Beziehungen würde hier aber zu weit führen.

Es bleibt nun die Frage, in welcher Weise ein chemischer Vorgang anzuordnen und wodurch er allgemein gekennzeichnet ist, wenn er in einem galvanischen Elemente Strom liefern soll. Offenbar besteht der Unterschied zwischen der Art, wie die Ausfällung des Kupfers durch Zink im DANIELLschen Elemente und andererseits beim Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupferlösung erfolgt, darin, daß im galvanischen Element die beiden chemisch aufeinander wirkenden Stoffe sich nicht an derselben Stelle, sondern an zwei räumlich voneinander getrennten, aber in elektrisch leitender Verbindung miteinander stehenden Orten befinden. Dies ist Bedingung dafür, daß ein chemischer Vorgang elektromotorisch wirksam ist. Baut man z. B. ein Element $Zn \mid ZnSO_4 \; K_2SO_4 \mid Pt$, so kann hierin Strom nur fließen dadurch, daß Zink in Lösung geht, und am Platin aus der wässerigen Lösung $H^{\cdot}$ entladen wird. Da aber hier sehr wenig $H^{\cdot}$ überhaupt vorhanden ist, und nach Abscheidung einer ganz kleinen Menge durch die am Platin verbliebenen OH' die $H^{\cdot}$-Konzentration noch wesentlich vermindert wird, so kann erheblicher Stromdurchgang nur stattfinden, wenn man die Kaliumsulfatlösung ansäuert und damit ihre $H^{\cdot}$-Konzentration vermehrt. Es wäre aber, wie man sieht, ganz falsch, wollte man zum Zweck der Stromerzeugung die Schwefelsäure, aus der im Element das Zink Wasserstoff unter gleichzeitiger Strom-

[1]) Theoret. Chemie, 7. Aufl. 1913, S. 732 ff., 772 ff.; Z. Elektroch. 16, 517 (1910). Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918 bei W. Knapp.

lieferung entwickeln soll, in die Zinksulfatlösung gießen; dann würde zwar auf dieser Seite des Elementes Wasserstoff entwickelt, aber es würde hier nur Wärme auftreten, und Stromlieferung fände nicht statt.[1])

Die beiden chemischen Vorgänge im DANIELL schen Elemente, welche die Quelle von dessen elektromotorischer Kraft sind, die Entstehung von Zinkionen aus Zink und die Abscheidung des Kupfers aus Kupferionen können vom Standpunkte der Chemie aus auch als ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang aufgefaßt werden. Denn will man den Vorgang der Auflösung des Zinks für sich, ohne daß eine Abscheidung anderer Ionen nötig ist, durchführen, so muß man es vorher oxydieren, und daß man reduzieren muß, wenn ein Metall aus seiner Lösung abgeschieden werden soll, ist bekannt.

Der Grund, daß hier ein Oxydations- und ein Reduktionsvorgang Strom liefern, ist darin begründet, daß beide *unter Aenderungen von Ionenladungen* verlaufen, und zwar der erstere unter Freiwerden, der letztere unter Aufnahme negativer Ladungen (Elektronen) an den Elektroden. Man kommt so zu dem wichtigen Schluß, daß *irgendein chemischer Vorgang, durch welchen eine Oxydation bzw. Reduktion bewirkt wird, dann elektromotorisch wirksam gemacht werden kann, wenn bei ihm Aenderungen von Ionenladungen eintreten; man wird dann nur die hierbei aufeinander wirkenden Stoffe, das Oxydations- und das Reduktionsmittel, an zwei voneinander räumlich getrennte, aber leitend miteinander verbundene Stellen zu bringen haben, damit sie ihre Fähigkeit zu elektromotorischer Wirksamkeit auch betätigen.*

7. Das elektromotorische Verhalten des Wasserstoffs und dessen Beziehungen zu seinem chemischen Verhalten; Theorie der Lokalelemente.

Als gasförmiges, den elektrischen Strom nur sehr wenig (freilich erheblich besser als alle anderen Gase) leitendes Element nimmt der Wasserstoff in unserer Spannungsreihe eine besondere Stellung ein. Der gasförmige Wasserstoff ist an sich elektromotorisch unwirksam. Taucht man z. B. an Stelle des platinierten Platins in der oben beschriebenen Wasserstoffelektrode eine Platte aus Graphit oder aus der bis zu guter elektrischer Leitfähigkeit ausgeglühten Holzkohle in verdünnte Schwefelsäure und leitet Wasserstoff an ihnen vorbei, so kann man etwa gegenüber einer Metallelektrode keine elektromotorische Kraft von nennenswertem Betrage erhalten.[2]) Das gelingt immer erst, wenn man den Wasserstoff an einer mit einem Elektrolyten in Berührung befindlichen Metallelektrode, wie Platin oder Palladium, vorbeileitet bzw. Kohle platiniert.

Da Holzkohle sehr kräftig adsorbierend auf Gase, und zwar auch auf Wasserstoff einwirkt, andererseits es für das von diesem etwa einem Platinblech in gegebenem Elektrolyten erteilte Potential unwesentlich ist, ob das Platin glatt oder platiniert, von kleiner oder von sehr entwickelter, zur Adsorption besonders befähigter Oberfläche ist, so kann es nicht etwa eine adsorbierte Gasschicht sein, in welcher der Wasserstoff zur elektromotorischen Wirksamkeit gelangt. Andererseits nimmt Palladium gasförmigen Wasserstoff so reichlich und weitgehend auf, daß man ihn damit gasanalytisch bestimmen kann. In besonders leichter Weise und großem Umfange vollzieht sich der hierbei tätige Vorgang, wie wir später noch näher zu erörtern haben, wenn man an einer Kathode aus Palladiumblech Wasserstoff, etwa aus verdünnter Schwefelsäure, elektro-

[1]) W. OSTWALD, Z. Elektroch. **1**, 123 (1894).
[2]) A. NOBIS, Dissert. Dresden 1909.

lytisch abscheidet. Man überzeugt sich dabei, daß er unter erheblicher Volumänderung das Palladium durchdringt und mit ihm sich zu einer Legierung von durchaus metallischen Eigenschaften vereinigt, welche aber auch, z. B. beim Erhitzen, leicht wieder gasförmigen Wasserstoff abgibt. In ähnlicher Weise, wenn auch bei weitem nicht in gleichem Maße, vermögen sich auch andere Metalle, wie Platin, Eisen, Nickel, Tantal, schon bei gewöhnlicher Temperatur in nachweisbarem Maße mit Wasserstoff zu legieren, während allem Anschein nach der Kohlenstoff, wenigstens gegenüber Wasserstoffgas von Atmosphärendruck, hierzu nicht befähigt ist. Der Metallzustand, den der Wasserstoff in jenen Legierungen angenommen hat, ist offenbar die Voraussetzung für seine elektromotorische Wirksamkeit.

Der wesentliche Unterschied dieses Zustandes von dem, welchem der gasförmige Wasserstoff entspricht, beruht, wie mannigfache Untersuchungen es wahrscheinlich gemacht haben, darauf, daß in den Metallen die Molekeln mit den Atomen übereinstimmen, die des Wasserstoffgases aber aus zwei Atomen bestehen. Diese müßten sich hiernach, um elektromotorisch wirksam zu sein, erst in ihre Atome spalten. Solche dürften sich stets, wenn auch in außerordentlich geringer Menge, im freien Wasserstoffgase im Gleichgewicht mit dessen Molekeln befinden. In Gegenwart von Metallen, welche die ihnen wesensverwandten Wasserstoffatome leicht zu lösen, d. h. in ihr Kristallgitter aufzunehmen vermögen, wird jenes Gleichgewicht an der Berührungsstelle von Gas und Metall immer wieder gestört, und es geht so lange Wasserstoff in Gestalt freier Atome[1]) in das Metall über, bis der Teildruck der aus dem Metall wieder fortstrebenden Wasserstoffatome dem im umgebenden Gase gleich geworden, Gleichgewicht zwischen beiden also eingetreten ist. Dann wird die freie Energie des legierten Wasserstoffs der des gasförmigen gleich sein; aber nur in jener Form ist sie befähigt, leicht zu elektromotorischer Betätigung zu gelangen: es ist nur der metallähnliche Wasserstoff, welcher, wie man sich vorstellen darf, den hierfür erforderlichen elektrolytischen Lösungsdruck auszuüben vermag.

Im Sinne dieser Anschauung wird der Hergang der elektromotorischen Betätigung des Wasserstoffs durch die Gleichung

$$H_2 \rightleftarrows 2\,H \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\ominus$$

wiedergegeben. Um die hierbei uns entgegentretende Mitwirkung mehrerer chemischer Individuen an der Potentialbildung in der NERNSTschen Formel berücksichtigen zu können, erinnern wir uns, daß wir bei deren Ableitung den dem Uebergange e i n e s Mols eines Gases vom Drucke p_1 auf e i n Mol eines Gases vom Drucke p_2 entsprechenden Arbeitsgewinn fanden zu

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln p_1 - RT \ln p_2.$$

Bei dem Uebergange von q Mol Gas vom Drucke p_1 auf r Mol vom Drucke p_2 wäre dann die Arbeit

---

[1]) Nach der Beziehung des Gasdruckes des Palladiumwasserstoffs zu seinem Wasserstoffgehalt hat C. HOITSEMA, Z. phys. Ch. **17**, 1 (1895), und aus dem Verhältnis der durch Palladium diffundierenden Wasserstoffmenge zum Wasserstoffdruck hat A. WINKELMANN, Ann. Phys. [4] **6**, 104 (1911) unmittelbar die Einatomigkeit des Wasserstoffes im Palladium abgeleitet. Daß gleiches ganz allgemein für die bei höherer Temperatur, zumal im Schmelzflusse, entstehenden Lösungen des Wasserstoffes in Platin, Rhodium, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Tantal gilt, haben die Untersuchungen von A. SIEVERTS und seinen Mitarbeitern erhärtet (bis 1910 zusammengefaßt Z. Elektroch. **16**, 707 [1910]; später Ber. d. D. chem. Ges. **44**, 2394 [1911]; **45**, 221 [1912]; Z. phys. Ch. **77**, 591 [1911]). Neuerdings ist es J. LANGMUIR (Z. Elektroch. **20**, 498 [1914]; **23**, 217 [1917]) gelungen, experimentell im Wasserstoff, der mit hocherhitzten Wolframdrähten in Berührung war, das Gleichgewicht $H_2 \rightleftarrows 2\,H$ nachzuweisen und quantitativ zu untersuchen.

$$A_1 = q \quad RT \ln p_1 - r \cdot RT \ln p_2 = RT \ln \frac{p_1^q}{p_2^r}$$

zu gewinnen. Hiernach ergibt sich die elektrische Arbeit beim Uebergange

$$2H \rightarrow 2H^{\cdot} + 2\ominus$$

zu

$$\varepsilon \cdot 2F = -RT \ln \frac{(P_H)^2}{(p_{H^{\cdot}})^2},$$

also wieder

$$\varepsilon = -\frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{(P_H)^2}{(p_{H^{\cdot}})^2}.$$

Diese Formel ist, wie man sieht, arithmetisch übereinstimmend mit der oben (S. 179) bei Erörterung der Abhängigkeit des Wasserstoffpotentials von der $H^{\cdot}$-Konzentration benutzten.

Der elektrolytische Lösungsdruck des Wasserstoffs kann — zum Unterschiede von dem der Metalle — nicht allein von seiner chemischen Eigenart abhängig sein, sondern muß, da der Wasserstoff im Metall mit wechselnder Konzentration aufzutreten vermag, auch von dieser abhängig sein. Offenbar wird der Wasserstoff einen um so höheren Lösungsdruck ausüben, je größer seine Konzentration in einer gegebenen Elektrode ist. Wir können also $P_H = k_1 \cdot C_H$ setzen, wo k_1 ein Proportionalitätsfaktor, C_H die Konzentration des legierten Wasserstoffs in einem gegebenen Metalle bedeutet. Diese wiederum darf der Konzentration der H-Atome im Gasraume, die mit c_H bezeichnet sei, proportional gesetzt werden, wenn wir auf dieses Verteilungsgleichgewicht das Henrysche Gesetz[1]) anwenden: $C_H = k_2 \cdot c_H$, wobei k_2 eine vom Elektrodenmaterial abhängige Konstante ist. Da ferner für das Gleichgewicht $H_2 \rightleftarrows 2H$ nach dem Massenwirkungsgesetz $(c_H)^2 = k_3 \cdot C_{H_2}$ ist, so folgt schließlich: $P_H = \sqrt{k_H}\sqrt{C_{H_2}}$, wenn wir alle Konstanten in den Ausdruck $\sqrt{k_H}$ zusammenfassen. Dann lautet die Formel für das Wasserstoffpotential

$$\varepsilon = -\frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k_H C_{H_2}}{(p_{H^{\cdot}})^2}.$$

Setzen wir für Wasserstoff von Atmosphärendruck $C_{H_2} = 1$, so wird, wenn auch $c_{H^{\cdot}} = 1$ wird (also z. B. für $2\text{-}n\text{-}H_2SO_4$), und wenn wir auch die Beziehung von $p_{H^{\cdot}}$ und $c_{H^{\cdot}}$ in die Konstante k'_H einschließen,

$$\varepsilon_0 = -\frac{0{,}0002\,T}{2} \log k'_H$$

Daraus ergibt sich:

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 - \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{C_{H_2}}{(c_{H^{\cdot}})^2}.$$

Das Potential des Wasserstoffs ist also nicht allein von der Konzentration der Wasserstoffionen, sondern auch von der des freien Wasserstoffes, von dessen Druck in der Umgebung der Elektrode abhängig[2]), und zwar wird das Potential immer negativer, der Wasserstoff gewissermaßen ein immer unedleres Metall, je größer sein Druck wird. Zur genaueren Bezeichnung eines Wasserstoffpotentials bedarf es daher stets auch der Angabe des Wasserstoffdruckes; wenn dieser zu 1 Atmosphäre anzunehmen ist, wird im folgenden schlechthin vom Wasserstoffpotential gesprochen werden.

---

[1]) Nernsts Theoret. Ch., 7. Aufl., S. 149 ff. und 525 f.

[2]) Th. Wulf, Z. phys. Ch. **48**, 93 und 94 (1904); N. E. Loomis u. S. F. Acree, Jour. Am. Chem. Soc. **38**, 2391 (1916).

Im Sinne der Spannungsreihe müßte Wasserstoff solche Metalle, welche hinter ihm stehen, aus ihren einfachen Salzlösungen fällen, und von den vor ihm stehenden aus den Lösungen seiner eigenen Ionen, vor allem also aus Säurelösungen, abgeschieden werden.

Die erstere Forderung wird wieder von reinem Wasserstoffgase nicht erfüllt, wenigstens solange es nicht unter sehr hohem Drucke steht. Es muß vielmehr auch hierzu der Wasserstoff erst in die metallische Form gebracht werden, auf welche allein seine Stellung in der Spannungsreihe Bezug hat. Ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech überzieht sich daher in einer Kupfersulfatlösung mit Kupfer; leitet man Wasserstoff zu einer in einem Platintiegel enthaltenen Silberlösung, so scheidet sich an ihrer Oberfläche, und zwar am Platin, Silber ab usf., während weder Wasserstoffgas noch jene Platinmetalle allein solche Metallabscheidungen veranlassen. Erteilt man dem Wasserstoff aber hohen Druck, z. B. von 200 Atmosphären, so vermag er auch ohne Vermittlung von Platinmetallen Quecksilber oder Silber aus ihren Lösungen in längerer Zeit zu fällen, Kupfer aber erst unter gleichzeitiger Mitwirkung einer Temperatur von 120°.[1])

Auch die Forderung, daß Wasserstoff von den vor ihm in der Spannungsreihe stehenden Metallen in Freiheit gesetzt werden soll, findet, wenigstens scheinbar, nicht ohne weiteres Erfüllung. Vielmehr kann es vorkommen, wie z. B. an ganz glattem, reinstem Zink oder Eisen,[2]) daß das Metall ohne Einwirkung auf verdünnte Säuren zu sein scheint. Es darf dann angenommen werden, daß es von einer gleichmäßigen, dünnen Hülle ausgeschiedenen Wasserstoffes umkleidet sei. Diesem fehlt nur der Anstoß, einzeln Blasen zu bilden, und so, gegen den Atmosphärendruck arbeitend, zu entweichen. Die Anwendung rauhen Zinks z. B. genügt schon, den Wasserstoff zum Entweichen zu bringen, da sie eine gleichmäßige Gashülle ausschließt. Enthält aber z. B. das Zink ein edleres Metall als Verunreinigung wie z. B. Kupfer, so bildet diese, wenn das Zink in eine Säure taucht, mit den benachbarten Zinkteilchen kleine, in sich kurz geschlossene, galvanische Elemente, die man als L o k a l e l e m e n t e bezeichnet, in denen das Zink die Lösungselektrode bildet, während der elektropositivere Bestandteil des Elektrolyten, hier also der Wasserstoff, am positiven Pol dieses kleinen Elements, also im gedachten Falle am Kupfer, entladen wird. Hier kann er keine das Metallstück umhüllende Schicht bilden, sondern muß, und zwar getrieben von dem dauernd vorhandenen elektrischen Gegensatz zwischen Zink und Kupfer, auch dauernd entweichen.[3]) In dieser Weise befördern auch andere weniger unedle Verunreinigungen, wie *Fe*, *Ni*, *Pt*, *Au*, katalytisch den rein chemischen Vorgang der Wasserstoffentwicklung am Zink; man nimmt auch die Hilfe jener absichtlich in Anspruch, wenn man z. B. durch Zusatz von Platinchlorid oder Kupfersulfat zur Schwefelsäure die so träge Wasserstoffentwicklung an reinem Zink durch das auf ihm sich niederschlagende Platin bzw. Kupfer zu einer lebhaften macht. Diese Erscheinung gilt aber durchaus nicht für alle elektropositiveren Verunreinigungen eines unedlen Metalles[4]): so wird die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in verdünnten Säuren durch Gegenwart von kleinen Mengen Blei, Cad-

---

[1]) WL. IPATIEW und W. WERSCHOWSKY, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 2079 (1909); **45**, 3226 (1912). Bei 200—250° wurde bei den Versuchen dieser Forscher von Wasserstoff von 120 bis 150 Atmosphären sogar Blei, Kobalt und Nickel metallisch niedergeschlagen, was im Sinne der Spannungsreihe nur möglich ist, wenn bei so hohen Temperaturen der elektrolytische Lösungsdruck dieser Metalle so erheblich herab- bzw. die Konzentration der *H*-Atome im Wasserstoff hinaufginge, daß sich jene Metalle dem Wasserstoff zur Ermöglichung jener Fällung genügend näherten.

[2]) J. WEEREN, Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 1785 (1891); H. KREUSLER, Ber. d. D. phys. Ges. **6**, 344 (1908); vgl. auch M. CENTNERSZWER u. J. SACHS, Z. phys. Ch. **87**, 692 (1914) u. hierzu A. THIEL, Z. Elektroch. **20**, 460 (1914).

[3]) DE LA RIVE, Ann. Chim. Phys. **43**, 425 (1830).

[4]) M. CENTNERSZWER, Z. phys. Ch. **89**, 213 (1914); **92**, 563 (1918); vgl. auch O. BAUER, Stahl und Eisen **41**, 37 u. 76 (1921).

mium oder Arsen nicht gesteigert, durch Amalgamierung sogar die eines unreinen Zinks stark vermindert. Man hat dabei zu berücksichtigen, daß die Triebkraft für die Betätigung der gedachten Lokalelemente nicht sowohl der Potentialunterschied zwischen dem Zink und dem positiveren Metall ist, als vielmehr der Unterschied des Potentials des Zinks gegenüber demjenigen, welches zur Entwicklung von Wasserstoffbläschen an dem verunreinigenden Metall erforderlich ist. Wie wir später noch sehen werden (Kap. 10, 1a), zeigen die zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Potentiale bei den einzelnen Metallen sehr beträchtliche Unterschiede; diese Potentiale liegen gerade bei den Metallen, die sich als unwirksam erwiesen, bei Quecksilber, Blei, Cadmium (bei Arsen freilich wahrscheinlich nicht) bei so unedlen Werten, daß sie dem des Zinks sehr nahekommen, während sie bei den wirksamen Metallen besonders weit vom Zinkpotential entfernt sind. Ob diese Verhältnisse allein für das wechselnde Verhalten der verunreinigenden Metalle maßgebend sind, oder ob dafür nicht auch die Art, in der die fremden Metalle im Zink vorliegen, z. B. ob in fester Lösung oder ungelöst, mitentscheidend ist, wurde bisher noch nicht untersucht.

Für die richtige Bewertung dieser, von den Chemikern viel benutzten Theorie der Lokalelemente muß man sich nun aber klar machen, daß die soeben geschilderten, auf den Vorgang der Wasserstoffentwicklung durch unedlere Metalle bezüglichen Erscheinungen und Ueberlegungen nur einen Sonderfall eines größeren Erscheinungsgebietes darstellen. Denken wir uns in einem mit einer lufthaltigen Lösung etwa von Chlornatrium gefüllten Gefäße je ein Stück sehr reinen Zinks und Eisens zunächst voneinander getrennt. Jedes von ihnen wird dabei angegriffen werden, indem es unter seinem elektrolytischen Lösungsdrucke Ionen aussendet und dafür solche des Wasserstoffes entlädt. Das aber kann, weil $H^{\cdot}$ in der neutralen Lösung nur in sehr kleiner Konzentration vorliegt, nur langsam von statten gehen, und der freiwerdende atomare H hat Zeit, mit dem gelösten Luftsauerstoff in Wechselwirkung zu treten; zu einer Umkleidung des Metalles mit einer Wasserstoffhaut kommt es also hier nicht. In der Tat wird auch hochreines Zink, das mit verdünnten Säuren kaum Wasserstoff entwickelt, von oxydierenden Lösungen, wie solchen der Chromsäure oder des Wasserstoffsuperoxyds, kräftig angegriffen; wir werden nicht anstehen, diesen Vorgang und damit auch den oben gedachten der Einwirkung der unedleren Metalle auf lufthaltiges Wasser als einen rein chemischen anzusprechen. Denken wir uns jetzt die beiden Stücke von Zink und Eisen unter der lufthaltigen Chlornatriumlösung in metallische Berührung miteinander gebracht, so haben wir damit ein Modell eines „Lokalelementes" gebildet. Auf die Vorgänge an seinen Elektroden kann es nun im Sinne des FARADAYschen Gesetzes nur durch die Stromstärke wirken, die in ihm fließt. Wir haben zunächst das Element

Zn	mit $Zn(OH)_2$ gesättigte $NaCl$-lösung	mit $Fe(OH)_2$, bzw. $Fe(OH)_3$ gesättigte $NaCl$-lösung	Fe

Der in diesem Element fließende Strom veranlaßt die Vorgänge $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ und $Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Fe$. Der erstere muß sich zu dem nach wie vor stattfindenden früheren Vorgange $Zn + 2H^{\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2H$ addieren; der Angriff des Zinks wird verstärkt, während der zweite Vorgang dem der Ionenbildung aus dem Eisen entgegentritt und deren Umfang vermindert. Diese Wirkungen des Lokalelementes werden um so größere sein, je größer die die Flächeneinheit der beiderseitigen Metalloberflächen treffende Stromstärke ist. Da die EMK des Elementes gegeben ist, kann die von ihm hervorgerufene Stromstärke nur von seinem inneren Widerstande, also der Leitfähigkeit der die Elektroden umgebenden Lösung und der Größe und Entfernung der Elektroden abhängig sein. Werden in dem von uns gedachten Lokalelement die letzteren Größen konstant gehalten, so kann man, wenn man als Elektrolyten von reinem Wasser zu allmählich stärker werdender Chlornatriumlösung übergeht, die zunehmende Verstärkung des Zinkangriffs und das

Zurückgehen des Eisenangriffs bis zum völligen Verschwinden verfolgen[1]). Ist letzterer Punkt erreicht, so kann weitere Steigerung der Stromstärke immer noch den Zinkangriff verstärken, während es am Eisen zur Wasserstoffentladung kommt. Diese auf der Wirkung des Lokalelementes beruhenden Vorgänge werden als elektrolytische zu bezeichnen sein; sie sind in ihrer Geschwindigkeit durch die, wie das Gesagte lehrt, auch für Lokalelemente von uns willkürlich zu beeinflussenden elektrischen Stromverhältnisse bestimmt, während für die rein chemischen Vorgänge bei gegebener Temperatur lediglich die chemische Eigenart und Konzentration der an ihnen teilnehmenden Stoffe maßgebend ist. Die Auflösung eines unedleren Metalles in Berührung mit einem edleren wird also im allgemeinen der Summe der Wirkungen eines rein chemischen und eines elektrolytischen Vorganges entsprechen. Ob der eine oder der andere vorwaltet, oder beide beträchtlich an der Gesamtwirkung beteiligt sind, hängt von den Umständen ab. Die Besonderheit der Vorgänge der Wasserstoffentwicklung durch gewisse unedlere Metalle liegt darin, daß hier durch deren Umkleidung mit einer Wasserstoffhaut der rein chemische Vorgang sehr träge wird, während die gute elektrische Leitfähigkeit der Säuren es erlaubt, daß, sofern die geeignete Spannung in Lokalelementen zur Verfügung steht, sehr leicht eine Stromstärke in diesen sich herausbildet, welche die Wasserstoffentwicklung ganz an das edlere Metall verlegt, diesen Vorgang also zu einem wesentlich elektrolytischen macht. Es wäre aber ein großer Irrtum, darum jeden Angriff einer beliebigen wässerigen Lösung auf ein unedleres Metall, das gewisse edlere Nebenbestandteile enthält, oder gar, im Hinblick darauf, daß wir über völlig reine Metalle praktisch nicht verfügen, den Angriff wässeriger Lösungen auf Metalle überhaupt als einen lediglich elektrolytischen Vorgang zu bezeichnen. Schon die oben erwähnte Tatsache, daß nicht jedes elektropositivere Metall die Wasserstoffentwicklung am Zink beschleunigt, läßt das nicht zu. Den Angriff des Wassers durch Natrium wird man immer als einen chemischen bezeichnen; in der Tat lehrt hier der Augenschein, daß sich eine diesen hemmende Wasserstoffhülle auf dem Metall infolge der Heftigkeit seiner Einwirkung nicht ausbildet. Ebenso überzeugt man sich leicht, daß unreines Zink, an dem die Wasserstoffentwicklung mehrere hundertmal so schnell vor sich geht als an ganz reinem, dennoch eine schwach angesäuerte Nitratlösung nur ganz wenig schneller reduziert als dieses, oder daß in einem kurzgeschlossenen Element Zink / Eisen in reinem lufthaltigen Wasser beide Metalle ebenso stark angegriffen werden, als wenn sie jedes für sich in diesem Wasser sich befänden. Freilich könnte auch in diesem Falle der innere Widerstand des Lokalelementes sehr verringert werden, wenn man von den makroskopischen Abmessungen unseres Modelles zu den mikroskopischen der wirklichen Lokalelemente übergeht. Ist aber die Menge der Verunreinigung des unedleren Metalles sehr klein, so wird damit die Zahl der Lokalelemente so vermindert, daß wiederum ihre Wirksamkeit sehr zurücktreten muß, sofern die Umstände die rein chemische Betätigung des reinen Metalles nicht auf ein sehr kleines Maß beschränken oder sie ausschließen. Man wird also, ehe man für die Deutung irgendwelcher chemischen Vorgänge, die sich an unedleren, nicht ganz reinen Metallen vollziehen, die Theorie der Lokalelemente heranzieht, zu untersuchen haben, ob und wieweit etwa mögliche Lokalelemente im vorliegenden Falle wirklich die Reaktion des unedleren Metalles beschleunigen können.[2])

---

[1]) O. Bauer u. O. Vogel, Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde **36**, 114 (1918).

[2]) Die Beziehung der Auflösungsgeschwindigkeit des unreinen Zinks zu den elektrischen Größen der hier wirksamen Lokalelemente ergibt sich schon aus den Untersuchungen von de la Rive und ist dann von T. Ericson-Aurén u. W. Palmaer (Z. phys. Ch. **39**, 1 [1901]; **45**, 182 [1903]) theoretisch und experimentell sehr klar entwickelt worden, aber in der Folgezeit vielfach übersehen worden, bis die Versuche von O. Bauer u. O. Vogel (a. a. O.) aufs neue auf die Bedeutung dieser eigentlich selbstverständlichen Beziehungen hinwiesen.

Da reine Säuren keine wahrnehmbaren Mengen von Metallionen enthalten, so haben theoretisch alle Metalle gegen sie von Hause aus ein sehr negatives (unedles) Potential; deshalb werden eigentlich alle Metalle, auch die edlen, aus reinen Säuren Wasserstoffionen abscheiden können. Der Vorgang der Wasserstoffentwicklung durch Metalle wird nach der Theorie dann sein Ende finden, wenn die dabei in der Lösung entstandene Metallionenkonzentration das Potential des Metalles auf einen Wert gebracht hat, welcher nicht mehr negativer ist als der des unter Atmosphärendruck stehenden Wasserstoffes gegen die vorliegende Lösung. Um dies gegenüber normaler $H^{\cdot}$-Konzentration zu erreichen, würden von den Ionen der edleren Metalle die winzigsten Spuren genügen; die Ionen der unedleren Metalle aber müßten dazu meist in ungeheuer großer, nicht zu verwirklichender Konzentration vorliegen, das Zink, wie die Rechnung lehrt, z. B. zu 10^{20} Grammionen in 1 Liter.

Unedle Metalle sind daher unter allen Umständen befähigt, Wasserstoff zumal aus sauren Lösungen zu entwickeln. Die Metalle mit positivem Potential werden aber im allgemeinen schon durch Spuren ihrer einfachen Salze an der Wasserstoffentwicklung gehindert, vollziehen sie also nicht in wahrnehmbarer Menge. Eine Ausnahme machen nur solche Fälle, in denen durch Komplexbildung die Metallionenkonzentration in der Lösung sehr darniedergehalten wird. So entwickelt Kupfer aus starker Salzsäure, in der die Cuproionen zum Teil zur Bildung relativ leicht spaltbarer Komplexe verbraucht werden, nicht unerheblich Wasserstoff, doch so, daß der Vorgang bald zum Stillstand kommt, während ein mit Platindraht umwickeltes Stück Kupferdraht aus Cyankalilösung lange Zeit in regelmäßigem Strome Wasserstoff zu entwickeln vermag, obgleich hier die Wasserstoffionenkonzentration mit Rücksicht auf die alkalische Reaktion solcher Lösungen eine sehr kleine ist.

Da reines Wasser auch Wasserstoffionen enthält, wird es, zumal von unedleren Metallen, zersetzt. Deren Ionen treten hier aber den von den abgeschiedenen $H^{\cdot}$ zurückgelassenen OH' gegenüber, und es entstehen die häufig schwer löslichen Metallhydroxyde, welche um so eher und um so dichter auf dem sich lösenden Metall zur Ausscheidung gelangen, je geringer ihre Löslichkeit ist. Diese können unter Umständen, wenn sie das Metall gleichmäßig überziehen, dieses vor weiterer Wirkung von Wasser schützen.

So wird das sehr unedle Magnesium vom Wasser nur sehr träge angegriffen; es tritt aber alsbald lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, wenn man dem Wasser Clorammoinium zusetzt, da dieses die Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd verhindert; ein Zusatz von Kupferlösung wirkt auch hier stark beschleunigend. Besonders ausgezeichnet durch die Fähigkeit, eine sehr dünne und zugleich sehr dichte Schutzhaut von Hydroxyd schon an feuchter Luft zu bilden, zeigt das Aluminium, welches, trotzdem es ein sehr unedles Metall ist, an der Luft sich als sehr beständig erweist, was übrigens ähnlich auch vom Magnesium gilt. Daß diese Schutzhaut in der Tat die unmittelbare Berührung des Aluminiums mit angrenzenden wässerigen Lösungen verhindert, lehrt die Tatsache, daß dieses Metall unter solchen Umständen seine Stellung in der Spannungsreihe scheinbar ändert. Schaltet man z. B. ein frisch geputztes Aluminiumblech gegen Eisen in kohlesäurehaltigem Wasser zu einem galvanischen Element und schließt dieses durch ein Voltmeter kurz, so zeigt sich das Aluminium anfangs etwas unedler als Eisen, aber innerhalb weniger Minuten, in denen sich das Aluminium als Lösungselektrode betätigt und sich mit seinem Hydroxyd überzieht, geht die Spannung zurück, wechselt das Vorzeichen, und das Eisen bleibt jetzt fast 0,1 Volt unedler als das jetzt wohl nur noch als Sauerstoffelektrode (s. u.) wirkende Aluminium. Benutzt man aber als Elektrolyten Natronlauge, in der Aluminiumhydroxyd sich löst, so zeigt sich das Aluminium dauernd um mindestens 0,8 Volt unedler als Eisen. Die Hydroxydschicht wirkt hier auf die Betätigung des elektrolytischen

Lösungsdruckes ähnlich hemmend wie an reinem Zink in saurer Lösung die Wasserstoffhülle. Durchbricht man sie, etwa durch leitende Vereinigung des Aluminiums mit einem geeigneten edleren Metall, so kann man die Aussendung von Ionen des Aluminiums sehr beschleunigen. Hierzu eignet sich besonders Quecksilber recht gut. Amalgamiertes Aluminium zeigt gegen eine verdünnte Alaunlösung ein sehr negatives Potential, etwa —1,3 Volt[1]); es überzieht sich an feuchter Luft rasch mit einem dicken Flaum von Aluminiumhydroxyd und fällt sofort Zink oder Eisen aus den Lösungen ihrer Salze, was sonst das Aluminium nicht tut.

Das Potential des Wasserstoffs von Atmosphärendruck liegt in neutraler Lösung bei $\varepsilon_h = -0{,}415$ Volt,[2]) also ganz nahe an dem des kompakten Eisens gegen $^1/_1$-n-$FeSO_4$ $\varepsilon_h = -0{,}43$ Volt. Es können also nur Eisen und noch unedlere Metalle unmittelbar das Wasser zersetzen. Die große Nähe der Potentiale des Eisens und des Wasserstoffs im Wasser bedingt besondere Erscheinungen. Jedenfalls muß das Eisen in Wasser, sofern es sich damit ins Gleichgewicht setzen soll, Wasserstoff abscheiden und Ferroionen in das Wasser aussenden. Diese bilden hier mit den vom $H^{\cdot}$ verlassenen OH' das schwerlösliche $Fe(OH)_2$. Nach seinem Löslichkeitsprodukt[3]) kann sich dieses bei 18° anreichern, bis etwa $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol von ihm in 1 Liter vorhanden sind; gegen eine solche Hydroxydlösung muß das Potential des Wasserstoffs sich auf $\varepsilon = -0{,}58$ Volt steigern. Da aber das Potential des Eisens gegen die gleiche Lösung nicht über —0,54 Volt hinausgehen kann, und tatsächlich im luftfreien Wasser sich auf —0,53 Volt einstellt, muß die Einwirkung des Eisens auf Wasser zum Unterschiede von noch unedleren Metallen sehr bald zum Stillstande kommen, und tut dies auch, zumal wenn aus dem entstehenden Ferrohydroxyd schwerer lösliche Hydrate des Eisenoxyduls als dichter Ueberzug auf dem Eisen sich niederschlagen. Die Einwirkung des Eisens auf Wasser muß aber fortschreiten, wenn die Umstände das Potential des Eisens:

$$\varepsilon_{Fe} = -\frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{P_{Fe}}{p_{Fe^{\cdot\cdot}}}$$

negativer halten als das Wasserstoffpotential gegen die Lösung:

$$\varepsilon_H = -\frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k'_H\, C_{H_2}}{(c_{H^{\cdot}})^2}.$$

Das kann geschehen dadurch, 1. daß $p_{Fe^{\cdot\cdot}}$ kleiner bleibt, als der Sättigung mit $Fe(OH)_2$ entspräche, oder 2. daß $c_{H^{\cdot}}$ größer bleibt als im Wasser, oder 3. daß C_{H_2} kleiner bleibt, als es im Gleichgewicht mit Wasserstoff von Atmosphärendruck der Fall wäre. Bedingung 1. ist erfüllt in Salzlösungen, wie z. B. Ammoniumoxalat, mit deren Anionen $Fe^{\cdot\cdot}$ Komplexe bildet, und ferner dann, wenn Ferrohydroxyd sich zu Ferrihydroxyd oxydiert, zumal dabei der dichte Ueberzug der ersteren Verbindungen zerreißt. Dies geschieht schon bei Luftzutritt. Da dadurch auch Bedingung 3. erfüllt ist, weil freiwerdender Wasserstoff durch gelösten Sauerstoff schnell oxydiert wird, schreitet bei Luftzutritt durch das Zusammenwirken dieser Vorgänge die Einwirkung des Wassers auf Eisen dauernd fort und führt zu Ferrihydroxyd. Darin besteht der Vorgang des Rostens des Eisens.[4]) Er kann noch befördert werden, wenn auch Bedingung 2. erfüllt ist; schon in ganz schwach saurem, z. B. Kohlensäure enthaltendem, Wasser, ist

---

[1]) R. KREMANN u. R. MÜLLER, Z. f. Metallkunde **12**, 289 (1920).
[2]) R. LORENZ und A. MOHN, Z. phys. Ch. **60**, 422 (1907).
[3]) E. MÜLLER und F. KAPELLER, Z. Elektroch. **14**, 77 (1908).
[4]) Dieser ungemein wichtige Vorgang ist besonders von E. HEYN und O. BAUER näher studiert worden; Zusammenstellungen ihrer Ergebnisse und der auch sonst sehr umfangreichen Literatur dieses Gegenstandes finden sich: Z. Elektroch. **14**, 153 (1908); **15**, 792 (1909); **16**, 980 (1910); **18**, 302 (1912).

das der Fall, ja sogar in den Lösungen von Ammoniumsalzen, indem diese im Gleichgewichte $Fe(OH)_2 \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$ die OH'-Konzentration niedrig halten.

Auch der Rostvorgang kann durch Berührung des Eisens mit edleren Metallen gefördert werden. So rostet Eisen unter 1-prozentiger Chlornatriumlösung schneller, wenn es in Berührung mit Blei, Zinn, Nickel oder Kupfer steht. Ist es dagegen mit unedleren Metallen, wie mit Magnesium, Zink, Cadmium, in leitender Verbindung, so wird in der gleichen Lösung das Rosten völlig verhindert. Hier tritt uns also die Wirkung der Lokalelemente von der der oben erörterten Art entgegengesetzten Seite vor Augen, indem die EMK dieser Elemente die Neigung des Eisens zur Aussendung von Ionen aufhebt. Das kann sie aber, wie oben dargetan, nur, wenn die Umstände gestatten, daß sie eine hierzu ausreichende Stromdichte am Eisen erzeugt. Diese beträgt für Eisen, das unter ruhendem lufthaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sich befindet, erfahrungsgemäß etwa 1.10^{-5} Amp./qcm.[1]) Unter reinem Wasser ist bei Berührung des Eisens mit Zink der innere Widerstand des Elementes noch viel zu groß, als daß sie erreicht werden könnte; hier bleibt daher der Rostvorgang des Eisens auch bei dessen Berührung mit Zink in unverminderter Stärke bestehen. Werden dem Wasser aber steigende kleine Mengen Chlornatrium zugefügt, so tritt von 0,005 Mol.$NaCl/l$ an, die rostschützende Wirkung des Zinks voll hervor, während bei kleineren Konzentrationen das Zink sich nur als rostvermindernd erweist, indem nur ein Teil der sonst vom Eisen ausgesandten Ionen zurückgehalten wird. Auch in einem gegebenen an sich zum Rostschutz genügenden Elektrolyten, z. B. in Seewasser, wird man immer noch jene Grenzstromdichte im Auge behalten und Abmessungen und Entfernung des Zinks so einrichten müssen, daß sie in dem entstehenden Element am Eisen auch wirklich erreicht wird. Daß dabei der Rostschutz nur auf Kosten vermehrten Angriffs des Zinks eintritt, ergibt sich ohne weiteres aus den früheren Darlegungen.

8. Potentiale der Halogene.

Als elektromotorisch wirksame chemische Elemente lernten wir bisher nur die Metalle und den Wasserstoff kennen; diese Fähigkeit ist aber nicht auf sie beschränkt, die Halogene und der Sauerstoff vermögen sie auch zu betätigen,

Betrachten wir zunächst das elektromotorische Verhalten der Halogene. Stellt man z. B. ein galvanisches Element her, indem man einen in Zinkchloridlösung tauchenden Zinkstab einem in Chlorkaliumlösung stehenden Platinblech gegenüberstellt, während ein Chlorstrom durch die Chlorkaliumlösung geleitet wird, so liefert dieses Element mit beträchtlicher EMK so lange Strom, als noch freies Chlor in ihm vorhanden ist. Dieses verschwindet dabei, während an der anderen Elektrode Zink sich löst; es ist also der Vorgang der Bildung von Zinkchlorid hier elektromotorisch wirksam. Das Platin, an welchem das freie Chlor verschwindet, bleibt unverändert; diese „unangreifbare" Elektrode ist erforderlich, um die beim Verschwinden des freien Chlors zu seinem Uebergange in Chlorionen erforderlichen Elektronen heranzuschaffen, bzw. die freiwerdenden positiven Ladungen in die äußere Strombahn abzuleiten; es muß also derjenige Pol eines Elementes, an welchem das Chlor verschwindet, der positive sein. Denken wir uns eine Platinelektrode mit freiem Chlor und irgendeinem Elektrolyten in Berührung, so werden die unmittelbar das Platin berührenden Chlormolekeln bzw. Chloratome ihr Bestreben, durch Aufnahme von Elektronen Ionen zu bilden, auf Kosten eines kleinen Teils des Elektroneninhalts der Platinelektrode zu befriedigen bestrebt sein: es lädt sich die Lösung durch Chlorionen negativ, während das Platin positive Ladung annimmt. Dieses Bestreben erzeugt zunächst wieder eine elektrische Doppelschicht: zwischen der Elektrode und der um-

[1]) O. Bauer u. O. Vogel a. a. O., dagegen aber auch O. Bauer, Stahl und Eisen **41**, 37 und 76 (1921).

gebenden Lösung entsteht ein Spannungsunterschied, dessen Betrag wiederum von dem das Streben des Chlors zur Aufnahme von Elektronen und zur Bildung von Chlorionen messenden elektrolytischen Lösungsdrucke des Chlors und dem osmotischen Druck der Chlorionen in der Lösung abhängt. Dieser Spannungsunterschied kommt also ganz analog wie das Potential z. B. von Zink zustande:

$$Cl_2 + 2\ominus \rightarrow 2\,Cl' \text{ bzw. } Cl_2 \rightarrow 2\,Cl' - 2\oplus$$
$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus.$$

Während nun bei den Metallen die elektrische Arbeit, welche bei Abgabe von Elektronen, also beim Uebergange eines Metallatoms in ein p o s i t i v e s Ion gewonnen wurde, zu $-\varepsilon \cdot n \cdot F$ gesetzt wurde, ist die bei Aufnahme von Elektronen, also beim Uebergang eines Halogenmoleküls in n e g a t i v e Ionen zu gewinnende Arbeit als $+\varepsilon \cdot n'F$ zu bezeichnen, wenn n' die bei der elektromotorischen Betätigung einer Halogenmolekel entstehende Anzahl von Ladungen bezeichnet. Dort änderte der Wert des Metallpotentials sein Vorzeichen, wenn $P < p$ wurde, hier müßte in diesem Fall das gleiche statthaben, der Wert des Potentials also ein negatives Vorzeichen annehmen. Daraus sieht man, daß, während ein Metallpotential mit abnehmendem P bzw. zunehmenden p weniger negativ wird, ein Halogenpotential bei abnehmendem P bzw. zunehmendem p sich nach der negativen Seite verschieben, weniger positiv werden muß.

Die freien Halogene sind in Wasser mehr oder weniger reichlich löslich, und ihrer im Wasser herrschenden Konzentration muß auch diejenige in der Oberfläche einer in die Lösung tauchenden unangreifbaren Elektrode proportional sein; ihr elektrolytischer Lösungsdruck wird also außer von ihrer chemischen Natur auch wieder von ihrer Konzentration abhängen. Ganz ähnlich wie oben für das Potential einer Wasserstoffelektrode findet man somit das Potential einer Halogenelektrode, an welcher die Halogenmolekel X_2 mit der Konzentration c_{X_2} sich im Sinne der Gleichung

$$X_2 \rightarrow 2X' + 2\oplus$$

elektromotorisch betätigt, zu

$$\varepsilon = +\frac{RT}{2F}\ln\frac{k' c_{X_2}}{(p)^2} = +\frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k' c_{X_2}}{(p)^2}.$$

Setzt man statt des osmotischen Druckes p die diesem proportionale Konzentration des Halogenions und bezieht den Proportionalitätsfaktor in die Konstante mit ein, so wird:

$$\varepsilon = +0{,}0001\,T\log\frac{k c_{X_2}}{(c_{X'})^2}.$$

Die Bedeutung von k ist dann wieder die, daß, wenn c_{X_2} und $c_{X'}$ je $= 1$ werden, k gegeben ist durch

$$\varepsilon_0 = +0{,}0001\,T\log k.$$

Man kann also auch setzen:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0001\,T\log\frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2}.$$

Diese Formel ist für alle Halogene mit der Erfahrung im Einklang gefunden worden. Zur Bestimmung eines Halogenpotentials muß also außer der Temperatur und der Konzentration der Halogenionen auch die Konzentration des freien Halogens an der Elektrode bekannt sein; handelt es sich um ein gasförmiges Element wie Chlor, so ist diese wesentlich durch den Druck dieses Gases über der Lösung bestimmt. Gewöhnlich untersucht man mit Halogen gesättigte Lösungen.

Die Bestimmung von ε_0 ist keine einfache. Denn Chlor gibt in Wasser stets das Gleichgewicht[1]): $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + H^{\cdot} + Cl'$; nur, wenn von vornherein

[1]) A. A. JAKOWKIN, Z. phys. Ch. 29, 613 (1899).

genügend $H^{\cdot}$ und Cl' da sind, also in stärker salzsaurer Lösung, darf man das gesamte titrierbare Chlor als freies elementares Chlor ansprechen. Bei Brom und Jod tritt diese Wirkung des Wassers nur in ganz untergeordnetem bzw. verschwindendem Maße ein, dagegen spielen hier Vorgänge zwischen dem freien Halogen und seinen Ionen eine große Rolle, welche zu den Gleichgewichten

$$Br_2 + Br' \rightleftarrows Br_3'; \quad Br_3' + Br_2 \rightleftarrows Br_5'; \quad J_2 + J' \rightleftarrows J'_3$$

führen, beim Chlor aber gewöhnlich sehr zurücktreten. Bei der quantitativen Bruttobestimmung der freien Halogene mit Hilfe der gewöhnlichen analytischen Methoden (Titrieren usw.) findet man nun stets auch diejenigen Anteile von ihnen, welche in die Komplexe X'_n übergegangen sind. Die in jenen Gleichgewichten wirklich im freien Zustande vorhandenen Halogenmengen kann man nur auf Grund eingehender Untersuchungen dieser Gleichgewichte berechnen; das gleiche gilt für die in den Lösungen vorhandenen Konzentrationen der Halogenionen X'. Aber nur diese und die frei vorhandenen Halogene bestimmen bei Gebrauch obiger Formel das Potential. Es muß daher das genaue Studium dieser Gleichgewichte der Berechnung der ε_0-Werte aus den gemessenen Halogenpotentialen voraufgehen. Auf solche Weise sind folgende Werte erhalten:

Gemessene Elektrode	ε_h gefunden in Volt	ε_{0h} in Volt
Bei 25° unter Atmosphärendruck mit Chlor gesättigte n-HCl	+ 1,366 [1])	+ 1,39
Bei 25° unter Atmosphärendruck mit Brom gesättigte n-KBr-Lösung	+ 1,121 [2])	+ 1,066 [2])
Bei 25° mit Jod gesättigte n-KJ-Lösung	+ 0,566 [3])	+ 0,631 [4])

Die Werte von ε_0 sind für Brom und Jod nur mit Hilfe einer Anzahl von vereinfachenden Annahmen bezüglich der oben angeführten Gleichgewichte zu berechnen; völlig sicher sind also nur die unmittelbar gemessenen Potentiale ε_h. Immerhin aber erlauben die ε_0-Werte eine annähernde Vergleichung der Halogene hinsichtlich ihrer elektromotorischen Wirksamkeit.

Zur elektromotorischen Betätigung der Halogene bedarf es, wie bemerkt, einer unangreifbaren Elektrode zur Ableitung der dabei freiwerdenden positiven Ladungen, ganz ähnlich wie beim Wasserstoff. Zum Unterschied von dessen Verhalten scheint hier aber ein besonderer Einfluß der Elektroden nicht im Spiele zu sein. Denn das Potential des Chlors hat sich als unabhängig davon erwiesen, ob das Chlor am Platin oder an der Kohle elektromotorisch wirksam ist, und ebenso ist es wahrscheinlich bei den anderen Halogenen.

Wie ein elektronegatives Metall ein weniger negatives aus seiner Salzlösung ausfällen und mit ihm ein galvanisches Element vom Daniell-Typus bilden kann, so kann ein elektropositives Halogen ein weniger positives aus seiner Salzlösung abscheiden, z. B. Chlor das Jod, und eine Chlor- und eine Jodelektrode können ein galvanisches Element bilden, in welchem die Lösungselektrode der positive Pol ist, während am negativen freies Halogen abgeschieden wird.

---

[1]) E. Müller, Z. phys. Ch. **40**, 158 (1902); vgl. auch G. N. Lewis und F. F. Rupert, Jour. Am. Chem. Soc. **33**, 299 (1911).

[2]) F. Boericke, Z. Elektroch. **11**, 57 (1905); R. Luther und V. Sammet, Z. phys. Ch. **53**, 679; G. N. Lewis und H. Storch, Jour. Am. Chem. Soc. **39**, 2544 (1917).

[3]) F. Crotogino, Z. anorg. Ch. **24**, 225 (1900).

[4]) R. Luther und V. Sammet, Z. phys. Ch. **53**, 673 (1905); W. Maitland, Z. Elektroch. **12**, 263 (1906).

9. Die Sauerstoffelektrode und die Grovesche Gaskette.

Gleich den oxydierenden Halogenen kann man auch das wichtigste Oxydationsmittel, den Sauerstoff, sich elektromotorisch betätigen lassen: Bringt man ein platiniertes Platinblech, dessen oberer Teil von Sauerstoff, und dessen unterer Teil von einem Elektrolyten, z. B. verdünnter Schwefelsäure, umspült wird, eine Sauerstoffelektrode, einer Wasserstoffelektrode gegenüber, so erhält man ein galvanisches Element, in welchem während der Stromlieferung am negativen Pol 2 vol H_2 und zugleich am positiven Pol 1 vol O_2 verschwinden, und Wasser gebildet wird, in welchem demnach die Verbrennung des Wasserstoffes zu Wasser elektromotorisch wirksam ist. Diese wichtige Erscheinung wurde schon 1839 von Grove gefunden; ein galvanisches Element der beschriebenen Art wird als Gaskette bezeichnet.

Als Ionen des Wassers lernten wir bisher $H^{\cdot}$ und OH' kennen; die letzteren aber können noch weiter dissoziieren; vollständig kann das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers durch folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH' \quad \text{analog} \quad H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4'$$
$$OH' \rightleftarrows H^{\cdot} + O'' \qquad\qquad HSO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4''.$$

Es werden also als Anionen im Wasser außer OH' auch O'' vorhanden sein. Da bei stufenweiser Dissoziation mehrbasischer Säuren (S. 116) das zweite Wasserstoffion viel schwerer abdissoziiert als das erste, so folgt, daß nur ein sehr kleiner Teil der OH' des Wassers in O'' weiter dissoziiert sein kann; welcher Bruchteil es ist, ist noch unbekannt. Die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes kann man nun folgendermaßen sich vorstellen: Der Vorgang

$$O_2 \rightarrow 2\,O'' + 4\oplus$$

liefert O'', welche alsbald mit Wassermolekeln nach

$$2\,O'' + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,OH'$$

ins Gleichgewicht treten.

In ganz ähnlicher Weise, wie es oben für das Wasserstoffpotential und für die Halogenpotentiale angegeben wurde, findet man das diesem Vorgange entsprechende Potential, das Sauerstoffpotential, zu

$$\varepsilon' = +\frac{0{,}0002\,T}{4}\log\frac{k'c_{O_2}}{(c_{O''})^2}.$$

Da nun aber nach dem Massenwirkungsgesetz $(c_{O''})^2 = K'\,(c_{OH'})^4$ ist, folgt, wenn man die Konstanten zu dem Wert k_O zusammenzieht:

$$\varepsilon' = +\frac{0{,}0002\,T}{4}\log\frac{k_O c_{O_2}}{(c_{OH'})^4}.$$

Bezeichnet ε'' das Potential einer Wasserstoffelektrode

$$\varepsilon'' = -\frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_H c_{H_2}}{(c_{H^{\cdot}})^2},$$

so erhält man für ε, die EMK der Wasserstoff-Sauerstoffkette, dann:

$$\varepsilon = -\varepsilon'' - (+\varepsilon') = -(\varepsilon' + \varepsilon'').$$

Betrachten wir den Wert der EMK ohne Rücksicht auf die Stromrichtung, so ergibt sich:

$$\varepsilon = \frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_H c_{H_2}}{(c_{H^{\cdot}})^2} + \frac{0{,}0002\,T}{4}\log\frac{k_O c_{O_2}}{(c_{OH'})^2}$$
$$= \frac{0{,}0002\,T}{2}\left[\log k_H c_{H_2}(k_O c_{O_2})^{1/2} - 2\log c_{H^{\cdot}} c_{OH'}\right].$$

Tauchen beide Elektroden in denselben Elektrolyten, so ist hier $c_{H^\cdot} \times c_{OH'} = K$; dann folgt:

$$\varepsilon = 0{,}0001\, T \log \frac{k_{H^\cdot} k_{O}^{1/2} \cdot c_{H_2} \cdot (c_{O_2})^{1/2}}{K^2},$$

d. h. die EMK der Wasserstoff-Sauerstoffkette (Knallgaskette) ist, wenn beide Gase unter konstantem Druck, etwa Atmosphärendruck, stehen, und die Elektroden in den gleichen Elektrolyten tauchen, konstant und unabhängig von der Natur des Elektrolyten. Diese Forderung der Theorie ist auch bestens durch die Erfahrung bestätigt worden, indem die EMK der genannten Gaskette bei Atmosphärendruck in saurer und alkalischer Lösung von gleichem Betrage gefunden wurde.

Die Feststellung von dessen genauem Werte bietet freilich Schwierigkeiten. Denn die EMK der Knallgaskette hat sich einerseits als besonders stark beeinflußt vom Material des bei ihrer Herstellung zur Stromableitung benutzten Metalles erwiesen; andererseits aber kommt hier ein neues Moment hinzu, das wir bisher für die elektromotorische Betätigung chemischer Elemente noch nicht kennen lernten: sie hat sich auch als von der Zeit abhängig erwiesen. Folgendes sind die Beobachtungsergebnisse[1]): Benutzt man in Berührung mit Sauerstoff frisch platiniertes Platin, während verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt dient, so stellt sich die EMK unserer Gaskette im Verlaufe von Stunden auf 1,08 bis 1,09 Volt ein, steigt aber dann noch langsam weiter bis auf 1,14 Volt, um nach einigem Verweilen auf diesem Werte wieder zu fallen. Dieser Abfall ist ein sehr langsamer und führt unter 1,08 Volt hinab; ein bestimmter Endwert hat sich nicht finden lassen. Benutzt man keine frische, sondern eine schon mit Sauerstoff in Berührung gewesene Platinierung, so erreicht die EMK den höchsten Wert von 1,14 Volt nicht mehr, sondern kann sich schon z. B. bei 1,09 Volt zum Wiederabfall wenden; je älter die Platinierung war, um so niedrigere und um so langsamer veränderliche Werte der EMK werden beobachtet. Ähnlich wie mit alter Platinierung verhält es sich, wenn glattes Platin bei der Sauerstoffelektrode angewandt wird. Benutzt man aber hier eine mit Iridiumschwarz überzogene Elektrode, so geht die EMK der Gaskette im Lauf einiger Tage auf 1,06 Volt hinauf und hält sich hier lange konstant, solange ein Teil von ihr von Sauerstoff umspült wird. Taucht sie aber ganz in von Sauerstoff durchströmte Schwefelsäure, so geht die EMK schnell auf 0,86 Volt herab, während es am Platin nichts Wesentliches ändert, ob man die eine oder die andere Arbeitsweise einhält.

Angesichts solcher Unsicherheiten ist es wichtig, daß man sich theoretisch in Besitz der Kenntnis des Betrages setzen kann, den nach der freien Energie des Knallgases die EMK einer Wasserstoff-Sauerstoffkette überhaupt annehmen kann, daß man also die freie chemische Energie des Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgases ermittelt. Ein Weg hierzu ist der folgende von VAN'T HOFF vorgezeichnete:

Wir betrachten ein chemisches Gleichgewicht

$$\nu_1 A + \nu_2 B \rightleftarrows \nu'_1 C + \nu'_2 D,$$

worin A, B, C und D Molekularformeln, ν_1, ν_2, ν'_1 und ν'_2 die an den chemischen Umsätzen beteiligten Molekelzahlen bedeuten. Wir nehmen an, daß wir von einem System ausgehen, in dem die Konzentrationen der genannten vier Molekelarten a, b, c und d betragen, während nach Einstellung des Gleichgewichts die beiden ersten auf die Beträge α und β hinab-, die beiden letzten auf γ und δ hin-

---

[1]) E. BOSE, Z. phys. Ch. **34**, 738 (1900) und **38**, 1 (1901); N. T. M. WILSMORE, ebenda **35**, 298 (1900); V. CZEPINSKI, Z. anorg. Ch. **30**, 1 (1902); R. ABEGG und J. F. SPENCER, ebenda **44**, 399 ff. (1905); R. LORENZ und H. HAUSER, ebenda **51**, 81 (1906); J. B. WESTHAVER, Z. phys. Ch. **51**, 83 ff. (1905); F. FOERSTER, ebenda **69**, 336 (1910); G. GRUBE, Z. Elektroch. **16**, 621 (1910). G. GRUBE u. B. DULK, Z. Elektroch. **24**, 237 (1918).

aufgegangen sein sollen, und wollen den bei diesem Umsatz bis zur Gleichgewichtseinstellung umkehrbar zu gewinnenden Arbeitsbetrag, also die freie Energie des als Ausgang gewählten chemischen Systems, aufsuchen.

Wenn ν_1 Mol A von der Konzentration a auf die Konzentration α herabgehen, so ist dies analog einem Vorgange, bei dem ein oder mehrere Mol eines Gases vom Drucke p_1 auf den Druck p_2 herabgehen. Im Sinne der auf S. 155 gegebenen Ueberlegung ist die Teilarbeit, die der gedachte Vorgang liefert,

$$\mathfrak{A}_A = \nu_1 RT \ln \frac{a}{\alpha},$$

und ebenso für B

$$\mathfrak{A}_B = \nu_2 RT \ln \frac{b}{\beta},$$

während, wenn ν'_1 Mol C von der Konzentration c auf γ bzw. ν'_2 Mol D von d auf δ hinaufgehen, die Beträge

$$\mathfrak{A}_C = \nu'_1 RT \ln \frac{c}{\gamma} \quad \text{und} \quad \mathfrak{A}_D = \nu'_2 RT \ln \frac{d}{\delta}$$

zu leisten sind. Insgesamt ist also der bei der gedachten Gleichgewichtseinstellung umkehrbar zu gewinnende Arbeitsbetrag

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_A + \mathfrak{A}_B - \mathfrak{A}_C - \mathfrak{A}_D = RT \ln \frac{a^{\nu_1} \cdot b^{\nu_2} \cdot \gamma^{\nu_1'} \cdot \delta^{\nu_2'}}{\alpha^{\nu_1} \cdot \beta^{\nu_2} \cdot c^{\nu_1'} \cdot d^{\nu_2'}}.$$

Der Quotient $\frac{\gamma^{\nu_1'} \cdot \delta^{\nu_2'}}{\alpha^{\nu_1} \cdot \beta^{\nu_2}}$ ist nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante K des von uns betrachteten Vorganges, also wird der gesuchte Arbeitsbetrag

$$\mathfrak{A} = RT \ln K \frac{a^{\nu_1} \cdot b^{\nu_2}}{c^{\nu_1'} \cdot d^{\nu_2'}}.$$

a und b sind nach der Voraussetzung die Anfangskonzentrationen der bei der Gleichgewichtseinstellung teilweise verschwindenden, c und d der zum Teil neu entstehenden Stoffe. Bezeichnen wir jene als $c_{1\,\text{verschw.}}$, $c_{2\,\text{verschw.}}$, diese als $c_{1\,\text{entst.}}$, $c_{2\,\text{entst.}}$, so nimmt die Formel schließlich die allgemeine Gestalt an:

$$\mathfrak{A} = RT \ln K \cdot \frac{c_{1\,\text{verschw.}}^{\nu_1} \cdot c_{2\,\text{verschw.}}^{\nu_2} \cdots}{c_{1\,\text{entst.}}^{\nu_1'} \cdot c_{2\,\text{entst.}}^{\nu_2'} \cdots}.$$

Man kann also die Arbeitsfähigkeit, die freie Energie eines ins Gleichgewicht strebenden chemischen Systems bei gegebener Temperatur aus seiner Gleichgewichtskonstanten und den Anfangskonzentrationen der verschwindenden und entstehenden Molekelarten berechnen.[1])

Für das System $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ ergibt obiges Gesetz:

$$\mathfrak{A} = RT \ln K \frac{(p_{H_2})^2 \cdot p_{O_2}}{(p_{H_2O})^2}.$$

Darin sind, wenn wir die EMK der mit reinen Gasen von Atmosphärendruck betriebenen Knallgaskette suchen, p_{H_2} und p_{O_2}, die Drucke der Gase, je $= 1$ at und p_{H_2O} der Dampfdruck des Wassers über dem benutzten Elektrolyten, während K die auf die Partialdrucke bezogene Gleichgewichtskonstante der Dissozation des Wasserdampfes ist. Nach der obigen Entwicklung ist sie zu $\frac{(p_{H_2O})^2}{(\pi_{H_2})^2 \cdot \pi_{O_2}}$ zu setzen. Darin hat p_{H_2O} die gleiche Bedeutung wie oben, während π_{H_2} und π_{O_2}

[1]) Vgl. J. H. van't Hoff, Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 76 u. 103 (1885); G. Bredig und C. Knüpffer, Z. Elektroch. 4, 544 (1898); Z. phys. Ch. 26, 255 (1898).

die Drucke des neben Wasserdampf bei der Temperatur T im Gleichgewicht möglichen Wasserstoffs und Sauerstoffs sind. Es wird dann:

$$\mathfrak{A} = R\,T \ln \frac{1}{(\pi_{H_2})^2 \cdot \pi_{O_2}}.$$

Da für $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ die elektrische Arbeit $\varepsilon \cdot 4F$ zu gewinnen ist, wobei ε die EMK der Knallgaskette bedeutet, so erhalten wir

$$\varepsilon = \frac{R\,T}{4F} \ln \frac{1}{(\pi_{H_2})^2 \cdot \pi_{O_2}} \text{ Volt.}[1]$$

Die Dissoziation des Wasserdampfes ist von Nernst und seinen Mitarbeitern[2]) auf verschiedenen Wegen für Temperaturen über 1000° sehr sorgfältig bestimmt; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie äußerst klein, doch läßt sie sich auf Grund thermodynamischer Gesetze durch Extrapolation der vorhandenen Beobachtungen auf 17° C, also auf $T = 290°$, für diese Temperatur zu $0{,}48 \cdot 10^{-25}$ % im Wasserdampf von 1 at berechnen. Da aber der Wasserdampfdruck bei 17° nur 0,0191 at beträgt und sich dafür nach dem Massenwirkungsgesetz der Dissoziationsgrad zu $1{,}80 \cdot 10^{-25}$ % berechnet, so ist $\pi_{H_2} = 0{,}0191 \cdot 180 \cdot 10^{-27}$ at und $\pi_{O_2} = {}^1/_2$ $(0{,}0191 \cdot 1{,}80 \cdot 10^{-27})$ at. Daraus ergibt sich

$$\varepsilon = 1{,}237 \text{ Volt.}$$

Nahe der gleiche Wert ist auf anderen, von obigen unabhängigen Wegen gefunden worden.[3]) Der experimentell gefundene Wert der Knallgaskette bleibt also im günstigsten Falle um fast 0,1 Volt hinter dem berechneten zurück.

Da das Potential des Wasserstoffs, wie wir sahen, vom Metall der Elektrode und von der Zeit unabhängig gefunden ist, so darf es als der freien Energie des Wasserstoffs, seinem Gleichgewicht mit der Elektrode entsprechend, angesehen werden; dafür werden wir noch einen weiteren, wichtigen Beweis später erbringen. Dagegen haben alle oben erörterten Unregelmäßigkeiten ausschließlich an der Sauerstoffelektrode ihren Sitz; sie finden sich unverändert wieder, wenn man diese in verdünnter Schwefelsäure etwa gegenüber einer mit dem gleichen Elektrolyten beschickten Merkurosulfatelektrode untersucht: die Sauerstoffelektrode ist es also, welche nicht auf das der freien Energie des Sauerstoffs entsprechende Potential gelangt.

Der Grund dafür darf darin gesucht werden, daß auch so edle Metalle wie Platin oder Iridium dem Sauerstoff gegenüber nicht unangreifbar sind, sondern von ihm in Oxyde verwandelt werden,[4]) ein Vorgang, der als ein ganz irreversibeler, schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Berührung von Platin und Sauerstoff an die Stelle des reversibelen Lösungsvorganges tritt, dem Wasserstoff und in gewissem Grade auch Kohlenoxyd am glatten Platin unterliegen.[5]) Wie wir im nächsten Abschnitt noch sehen werden, können auch Metalloxyde elektromotorisch sich betätigen. Da nun der Sauerstoff, um elektromotorisch zu wirken, mit der die Ladungen ableitenden Metallelektrode in die innigste Berührung kommen muß, dabei aber als freies Element mindestens zum Teil verschwindet,

---

[1]) W. Nernst und H. von Wartenberg, Z. phys. Ch. **56**, 544 (1906); F. Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen, München 1905 bei Oldenbourg, S. 162; Z. Elektroch. **12**, 415 (1906); Z. anorg. Ch. **51**, 356 (1906).

[2]) H. v. Wartenberg, Z. phys. Ch. **56**, 573 (1906); W. Nernst und H. v. Wartenberg, ebenda **56**, 534 (1906); L. Löwenstein, ebenda **54**, 707 (1906); N. Bjerrum, ebenda **79**, 513 (1912); vgl. auch W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl. S. 712 ff.

[3]) G. N. Lewis, Z. phys. Ch. **55**, 465 (1906); J. N. Brönstedt, ebenda **65**, 84 (1908).

[4]) L. Wöhler, Z. anorg. Ch. **40**, 423 (1904); L. Wöhler und F. Martin, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 3326, 3958 u. 4100 (1909); Z. Elektroch. **15**, 677 u. 769 (1909). L. Wöhler und W. Witzmann, Z. anorg. Ch. **57**, 338 (1908).

[5]) J. Langmuir, Jour. Am. Chem. Soc. **40**, 1393 ff. (1918).

ist das von einer Sauerstoffelektrode unter gewöhnlichen Umständen gelieferte Potential gar nicht das des Sauerstoffs, sondern das von Sauerstoffverbindungen des Elektrodenmetalles, am Platin also von Platinoxyden.[1]) Da ein von selbst verlaufender Prozeß, wie der gedachte Oxydationsprozeß, sofern er nicht zu einem Gleichgewicht mit dem freien Sauerstoff führt, einen Verlust von freier Energie bewirkt, veranlaßt er, da ein Gleichgewicht der gedachten Art ausbleibt, daß statt der vollen Arbeitsfähigkeit des Sauerstoffs nur ein gewisser Teil davon elektromotorisch wirksam ist.

Um das elektromotorische Verhalten des Sauerstoffs, vor allem am Platin, in seinen Einzelheiten zu verstehen, müssen wir von einer Tatsache ausgehen, die erst später (Kap. 10, 2, b) strenger erläutert werden kann: sie besteht darin, daß Platin, wenn an ihm bei der Elektrolyse Sauerstoff entwickelt wird, in ein verhältnismäßig sauerstoffreiches Oxyd, wahrscheinlich PtO_3 übergeht, das aber sehr unbeständig ist und von selbst in freien Sauerstoff und Platinoxyd, PtO_2, bzw. eines von dessen Hydraten zerfällt. Da jenes unbeständige Oxyd bei dem Oxydationsvorgange zuerst entsteht, soll es der Kürze wegen als „Primäroxyd" bezeichnet werden. Zu seiner schnellen Darstellung bedarf es an einer Platinanode eines weit positiveren Potentials, als dem reversibelen Sauerstoffpotential entspräche. Demgemäß hat auch das Primäroxyd eine höhere freie Energie als der elementare Sauerstoff, die sich darin kundgibt, daß nach Unterbrechung des dieses Oxyd erzeugenden Stromes eine platinierte Elektrode, auf der sich das Primäroxyd befindet, ein viel positiveres Potential aufweist, als der Sauerstoff zu geben vermag, etwa + 1,5 Volt. Dieses Potential aber behält die Elektrode nicht bei; es geht vielmehr, und zwar g a n z s t e t i g, mit der Zeit, anfangs schneller, allmählich immer langsamer auf weniger positive Werte herab. Da ein in fester Form vorliegendes, einheitliches chemisches Individuum nur ein konstantes Potential unter gegebenen äußeren Umständen liefern kann, so lehrt die s t e t i g e Abnahme des Potentials in jenem Falle, daß der elektromotorisch wirksame Stoff nicht als einheitliches Individuum in der Elektrodenoberfläche vorliegen kann, sondern in einer Form, in der er seine Konzentration und damit sein Potential stetig ändern kann, d. h. in einer Lösung[2]); das nichtoxydierte Platin wäre das Lösungsmittel, es handelte sich also um eine feste Lösung, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob diese in sich ganz homogen ist, oder ob es sich nicht vielleicht nur um ein festes System nach Art der Adsorptionsgleichgewichte handelt, welche mehrere Kolloide miteinander bilden. Wichtig ist vor allem, daß der fortschreitende Zerfall des Primäroxyds eine immer weiter fortschreitende Abnahme seiner Konzentration in dieser festen Lösung veranlaßt. Dabei sinkt das Potential auf Werte herab, die den von gasförmigem Sauerstoff dem platinierten Platin erteilten gleich sind. Dies führt zu dem Schlusse, daß auch bei der Einwirkung von Sauerstoffgas auf Platin jenes Primäroxyd entsteht, daß diese Einwirkung aber nur so träge ist, daß die von ihr hervorgerufene Konzentration des Primäroxydes an der Platinoberfläche eine sehr geringe ist.

Hiernach wäre es immer noch möglich, daß das der freien Energie des Sauerstoffgases entsprechende Potential am Platin sich einstellte, wenn nämlich Zerfall des Primäroxydes in Platindioxyd und Sauerstoff von Atmosphärendruck gleich schnell verliefe wie seine Bildung aus Sauerstoff und Platin, wenn also hier ein Gleichgewicht einträte, ähnlich wie wir es uns oben für das Gleichgewicht von Wasserstoffgas mit den seine elektromotorische Tätigkeit vermittelnden Metallen vorstellen durften. Tatsächlich geht aber die Potentialabnahme einer durch elek-

---

[1]) E. WARBURG, Ann. Phys. [3] **38**, 320 (1889); F. HABER, Z. Elektroch. **12**, 415 (1906); Z. anorg. Ch. **51**, 356 (1906); R. LORENZ und H. HAUSER, Z. anorg. Ch. **51**, 81 (1906); Z. Elektroch. **14**, 781 (1908); E. BOSE, ebenda **15**, 11 (1909).

[2]) Vgl. die erste Auflage dieses Buches S. 190 (1905); L. WÖHLER, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 3326 (1909); Z. Elektroch. **15**, 677 (1909); F. FOERSTER, Z. phys. Ch. **69**, 336 (1910).

trolytisch entwickelten Sauerstoff mit dem Primäroxyd beladenen Platinelektrode ohne irgendwelche Stetigkeitsunterbrechung über das der freien Energie des Sauerstoffs entsprechende Potential hinweg; bei ihm tritt also die gedachte Gleichheit von Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeit noch nicht ein; sie tritt erst bei erheblich weniger positiven Potentialwerten hervor, bei denen des zu beobachtenden Sauerstoffpotentials. Wie dies sowie schon die sehr langsame Potentialeinstellung des Sauerstoffs lehrt, geschieht dessen Aufnahme durch das Platin sehr träge. Dadurch gewinnt das Primäroxyd immer wieder Zeit, sich zum Teil in das stabile Dioxyd zu verwandeln, ehe seine Konzentration so weit gestiegen ist, daß sie der Sättigung des Platins mit Sauerstoff von Atmosphärendruck entspräche.

Immerhin hat sich das von der Theorie angezeigte Potential der reversibelen Sauerstoffentwicklung unter besonderen Umständen doch auch experimentell als solches feststellen lassen.[1]) Der beschriebene Potentialabfall einer elektrolytisch mit Sauerstoff beladenen Platinanode ist eine unter Abgabe des Sauerstoffs vor sich gehende freiwillige Entladung. Man kann nun solche Entladung auch zwangsweise, und zwar dauernd, während der Ladung vornehmen, wenn man der Anode außer Gleichstrom auch Wechselstrom zuführt, und zwar von größerer Stärke als es die des Gleichstroms ist. Dann wird der kathodische Stromstoß durch den von ihm entladenen Wasserstoff nicht nur die vom vorausgehenden anodischen Stromstoß des Wechselstroms auf dem Platin erzeugte Sauerstoffbeladung entfernen, sondern auch einen Teil derjenigen, die vom Gleichstrom herrührt, und zwar einen um so größeren, je mehr die Stromstärke des Wechselstroms der des Gleichstroms überlegen ist. Das ist dadurch möglich, daß vom abgeschiedenen Sauerstoff auf dem Platin kleinere Mengen zurückgehalten werden als vom Wasserstoff. Durch dessen Einwirkung auf den Sauerstoff entstehen aber stets gewisse Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Dieses kann nun auch seinerseits die Sauerstoffelektrode zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff veranlassen durch einen im Sinne der Gleichung: $H_2O_2 + O \rightarrow H_2O + O_2$ von selbst verlaufenden Vorgang. Je mehr Wasserstoffsuperoxyd auftritt, je größer also die Stärke des Wechselstroms ist, um so mehr kann dieser Vorgang eintreten; er bewirkt, daß bei sehr überlegener Wechselstromstärke unter den genannten Verhältnissen in 2-n-H_2SO_4 wie in 1-n-$NaOH$ an einer glatten Platinanode sich reiner Sauerstoff auch noch bei Potentialen entwickelt, die unedler liegen als das Potential der reversibelen Sauerstoffentwicklung. Bei solchen Potentialen ist eine Vermittelung der Bildung freien Sauerstoffs von Atmosphärendruck durch Oxyde des Platins ausgeschlossen; erst nach Ueberschreitung des reversibelen Sauerstoffpotentials ist das möglich, während auch jetzt das Wasserstoffsuperoxyd noch wirksam ist. Verfolgt man das Herabgehen des Potentials einer mit Gleichstrom und Wechselstrom Sauerstoff entwickelnden glatten Platinanode mit steigender Wechselstromstärke, so muß also sein Rückgang beim Punkte des reversibelen Sauerstoffpotentials eine Verzögerung erleiden. Das tritt in n-$NaOH$ bei $\varepsilon_h = +0{,}42$ bis 0,44 Volt ein, d. h. bei einem Potential, das um 1,24 bis 1,26 Volt positiver ist als das der Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten, also sehr nahe um den Betrag von 1,237 Volt.

Erfährt hierdurch die Lage des reversibelen Sauerstoffpotentials auch eine interessante Bestätigung, so ergibt sich aus allem Gesagten, daß *an einer mit Sauerstoff in Berührung befindlichen platinierten Elektrode kein Gleichgewicht, sondern nur ein stationärer Zustand sich ausbilden kann*, in welchem in jedem Augenblick gleichviel Sauerstoff im Primäroxyd gebunden wird, wie aus diesem freiwillig in das Dioxyd übergeht. Diesem Zustande entspricht im günstigsten

[1]) G. Grube u. B. Dulk, Z. Elektroch. **24**, 237 (1918); vergl. auch Kap. 10, 2, b, Fig. 92.

Falle der Höchstwert des Potentials der Sauerstoffelektrode am Platin, und man erkennt, warum dieser nicht dem reversibelen Sauerstoffpotential angehört.

Auch die geringe Einstellungsgeschwindigkeit dieses Höchstwertes findet im vorstehenden ihre Deutung; es bleiben aber noch die Gründe zu suchen dafür, daß das Potential seinen Höchstwert mit der Zeit wieder verläßt, und überhaupt der Höchstwert wechselnde Beträge aufweist, je nach der Vorgeschichte der benutzten Platinierung. Zum Verständnis dieser Erscheinungen gelangt man, wenn man berücksichtigt, daß die stabilen Platinoxyde die Fähigkeit haben, bei höherer Temperatur unter sich und mit Platin feste Lösungen, vielleicht auch Adsorptionsgleichgewichte, zu bilden.[1]) Sehr wahrscheinlich ist es, daß auch die bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Platin durch Sauerstoff entstehenden kleinen Mengen von Dioxyd bzw. seinem Hydrat solche Lösungen oder Adsorptionsgleichgewichte bilden. Dadurch würde die Aufnahmefähigkeit des Platins für das Primäroxyd durch dessen Zerfallprodukte herabgesetzt, seine Konzentration und das von ihm dem Platin zu erteilende Potential niedriger werden. Diese auf eine Potentialverminderung hinwirkende Aenderung der Elektrode wird die eine Potentialsteigerung anstrebende Einwirkung des Sauerstoffs auf das Platin überlagern. Da bei Berührung von Platin mit Sauerstoff jene mit der Zeit immer stärker, diese aber immer scwächer wird, muß daher dem anfänglichen Potentialanstieg am Platin ein späterer Wiederabfall folgen, und ersterer zu um so weniger positiven Werten führen, je mehr er schon durch eine voraufgehende Sauerstoffaufnahme des Platins von vornherein abgeschwächt ist. Wird schießlich die Neubildung des Primäroxyds äußerst träge, so hat sich doch inzwischen an der äußersten Platinoberfläche das Dioxydhydrat soweit angereichert, daß nun das Potential der Elektrode wesentlich durch das Dioxyd oder Dioxydhydrat bestimmt ist. Da das Potential von PtO_2, $2H_2O$, in 2-n-H_2SO_4 nahe an +1,04 Volt liegt, das des gewässerten Platinoxyds PtO aber in der Nähe von +0,9 Volt[2]), so sind je nach Umständen zwischen diesen Grenzen liegende Werte für das Sauerstoffpotential zu erwarten, und solche bei sehr langer (über Monate) fortgesetzter Beobachtung auch gefunden worden.

Auch für die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes am Iridium dürfen wir die Mitwirkung eines Primäroxydes annehmen. Dieses müßte sich, nach den oben mitgeteilten Beobachtungen, weit schneller als das des Platins in die stabilen Oxyde bzw. Hydroxyde umwandeln. Dadurch würde hier, und zwar verhältnismäßig rasch, die Sauerstoffelektrode sich auf den konstanten Endwert von 1,06 Volt in 2-n-H_2SO_4 einstellen, der aber wieder nur einem stationären Zustande entspricht. Taucht die Elektrode ganz unter den Elektrolyten, so wäre hier die Zersetzung des Primäroxyds als so beschleunigt oder seine Bildung so verlangsamt zu denken, daß ein neuer Zustand mit dem Potential +0,86 Volt sich einstellt, der wahrscheinlich sehr nahe einem stabilen Iridiumoxyde entspricht.

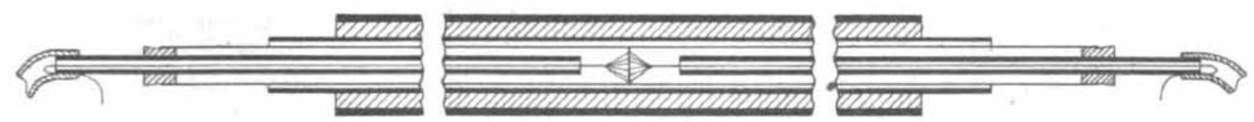
Die große Trägheit, mit welcher die Platinmetalle bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen, ist, wie die vorangehenden Erörterungen zeigen, als die Ursache dafür anzusprechen, daß das beobachtete Sauerstoffpotential unter dem wirklichen Gleichgewichtspotentiale des Sauerstoffs bleibt. Bei höherer Temperatur wird der Sauerstoff von den Platinmetallen weit lebhafter aufgenommen; freilich ist dann die Zersetzung der Primäroxyde auch eine sehr lebhafte. Da aber hier auch die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Oxyde Sauerstoff schon abgeben, so ist bei höherer Temperatur eher als dort zu erwarten, daß der Oxydationsvorgang reversibel verläuft, die Metalle also eine der freien Energie des Sauerstoffs entsprechende Sauerstoffbeladung annehmen. In der Tat hat

---

[1]) L. Wöhler, Z. Elektroch. **15**, 129 (1909); **17**, 98 (1911).

[2]) G. Grube, Z. Elektroch. **16**, 621 (1910); vgl. auch R. Lorenz und H. Hauser, Z. anorg. Ch. **51**, 81 (1906); R. Lorenz und P. E. Spielmann, Z. Elektroch. **15**, 293 (1909).

F. HABER [1]) gefunden, daß bei Temperaturen über 300° die für die EMK der Knallgaskette beobachteten Werte sehr nahe die berechneten erreichen. Um diese unter solchen Umständen sich betätigen zu lassen, ohne daß eine Vermischung der Gase eintrat, benutzte HABER Glas bzw. Porzellan als Elektrolyte, welche bei diesen Temperaturen Leiter zweiter Klasse bilden. Dazu wurden zwei an ihrem Grunde innen verplatinierte oder vergoldete Glasrohre mit ihren Böden gegeneinander verschmolzen, so daß ein Rohr entstand, welches jetzt durch ein dünnes, beidseitig verplatiniertes oder vergoldetes Glasplättchen in zwei ganz getrennte Kammern geteilt ist. In die eine wurde feuchter Wasserstoff, in die andere feuchter Sauerstoff geleitet, während besenartige Platin- oder Golddrahtbündel



Figur 57.

zur Stromableitung dienten (Fig. 57). Bei Temperaturen über 600° wurde in ähnlicher Weise Porzellan benutzt. So ergaben sich mit Gasen von Atmosphärendruck (Sauerstoff mit 6%N_2) die Werte der folgenden Uebersicht:

Temperatur in ° C	Spannung des Wasserdampfes in den Gasen in mm *Hg*	EMK in Volt berechnet	EMK in Volt beobachtet	Elektrodenmaterial
340	20,3	1,181	1,167	*Pt*
460	19,7	1,171	1,164	*Pt*
475	21,0	1,168	1,165	*Au*
560	19,1	1,159	1,153	*Pt*
575	22,2	1,152	1,152	*Au*
860	26,5	1,101	1,105—1,111	*Pt* und *Au*
1000	23,6	1,085	1,052	*Pt*

Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte ist also nicht nur eine befriedigende, sondern sie bleibt auch unabhängig vom Elektrodenmaterial, ein Zeichen, daß unter solchen Umständen die freie chemische Energie des Knallgases vollständig zur Umwandlung in elektrische Energie gelangt.

Mit einer ähnlichen Anordnung gelang HABER [2]) der erste Nachweis dafür, daß auch die beim Verbrennen des Kohlenoxyds zu Kohlensäure frei werdende chemische Energie unmittelbar und vollständig in elektrische Energie zu verwandeln ist. Dabei wurden mit einem Gemenge von CO und CO_2 einerseits, Sauerstoff andererseits die aus dem Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure zu berechnenden Werte der EMK auch tatsächlich beobachtet. Auf diese Kette wird später noch zurückzukommen sein.

Gleich dem elementaren Sauerstoff erteilt auch ozonisierter Sauerstoff Elektroden aus Platinmetallen ein annähernd bestimmtes, sich immer wieder einstellendes Potential.[3]) Wird Sauerstoff unter dem Einfluß dunkler Entladung zu etwa 10 Volumprozent mit Ozon angereichert, so zeigt ein solches Gas,

[1]) Z. Elektroch. **12**, 415 (1906); Z. anorg. Ch. **51**, 245 und 289 (1906).
[2]) Z. Elektroch. **11**, 593 (1905).
[3]) L. GRÄFENBERG, Z. Elektroch. **8**, 297 (1902); A. BRAND, Ann. Phys. [4] **9**, 468 (1902); R. LUTHER und J. K. H. INGLIS, Z. phys. Ch. **43**, 203 (1903); ST. JAHN, Z. anorg. Ch. **60**, 292 (1908); F. FOERSTER, Z. phys. Ch. **69**, 258 (1910).

z. B. am glatten Platin in Säure von $^1/_1$-normaler $H^{\cdot}$-Konzentration, ein Potential $\varepsilon_h = +1{,}7$ Volt, also einen weit positiveren Wert als der nichtozonisierte Sauerstoff. Aber auch hier ist der Wert wieder vom Elektrodenmaterial abhängig, am platinierten Platin, an welchem sich freilich Ozon langsam zersetzt, und am Iridium werden geringere Werte als am glatten Platin erhalten. Es handelt sich jedenfalls auch bei diesen Potentialen wieder nur um stationäre Zustände, in denen in der Elektrodenoberfläche Primäroxydkonzentrationen sich einstellen, wie sie der Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit der Primäroxyde unter dem Einfluß der an der Elektrode herrschenden Ozonkonzentration entsprechen. Die erstere ist hier, gemäß der weit stärkeren Oxydationskraft des Ozons, viel größer als beim reinen Sauerstoff und führt daher zu einer viel größeren Konzentration am Primäroxyd, die freilich auch wieder eine größere Zerfallsgeschwindigkeit zur Folge hat. Daß dadurch in der Tat nur ein Potential erreicht wird, welches erheblich unter dem der freien Energie des Ozons entsprechenden liegt, folgt daraus, daß man mit Ozon Kobaltosulfat zu Kobaltisulfat oxydieren kann, welches an Platin (vgl. den folgenden Abschnitt) fast $\varepsilon_h = +1{,}8$ Volt, also nahe 0,1 Volt mehr ergibt, als man für Ozon beobachtet, während jener Oxydationsvorgang nur stattfinden kann, wenn Ozon stärker als Kobaltisulfat oxydieren kann, also ein positiveres Potential besitzt als dieses.

10. Potentiale von Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Viele chemischen Verbindungen wirken als Oxydationsmittel bzw. als Reduktionsmittel. Die oxydierende bzw. die reduzierende Tätigkeit solcher Verbindungen beruht auf ihrer Neigung, an Körper, die zur Sauerstoff- bzw. Wasserstoffaufnahme befähigt sind, diese Stoffe abzugeben.

Unangreifbare Elektroden, welche mit Reduktionsmitteln in Berührung sind, erhalten von diesen eine Wasserstoffbeladung. W. Nernst und A. Lessing[1]) konnten dies dadurch experimentell beweisen, daß ein mit nur einer Seite von einer reduzierenden Lösung berührtes Palladiumblech nach einiger Zeit auch auf der anderen Seite eine dorthin diffundierte Wasserstoffbeladung erkennen ließ. Ebenso erteilen Oxydationsmittel einem Platinblech eine Sauerstoffbeladung; ein solches nimmt z. B. in Kobaltisulfatlösung ein stark positives Potential an, welches aber erst im Verlaufe längerer Zeit auf seinen Höchstwert ansteigt; nach dem Ausglühen braucht das Platin in der gleichen Lösung dieselbe Zeit wie vorher, um das Höchstpotential zu erreichen, welches also offenbar ähnlich wie das einer Sauerstoff- oder Ozonelektrode auf einer mit der Zeit zunehmenden Beladung mit Platinoxyden beruht.

Wie nun elementarer Wasserstoff und Sauerstoff einer unangreifbaren Elektrode bestimmte Potentiale erteilen, so müssen es auch die solcher Elektrode durch Reduktions- und Oxydationsmittel aufgezwungenen Wasserstoff- bzw. Oxydbeladungen tun.[2]) Die für solche Potentiale in Frage kommenden Konzentrationen des freien Wasserstoffes bzw. von Platinoxyden sind bedingt durch die Natur und Konzentration der betreffenden Reduktions- und Oxydationsmittel. Aus einer durch Kombination eines geeigneten Oxydations- mit einem Reduktionsmittel hergestellten chemischen Kette tritt der positive Strom stets an der Seite des Oxydationsmittels aus, wo der Reduktionsvorgang stattfindet; ihre EMK ist gegeben durch die Differenz der Potentiale des Reduktions- und des Oxydationsmittels.

Dabei ist zu beachten, daß reduzierende und oxydierende Wirkungen immer nur als relativ zu denken sind, ganz ähnlich wie bei den Metallen etwa Kadmium

[1]) Chem. Zentralbl. 1902, 2, 241.

[2]) Vgl. G. Bredig, Maandblad voor Natuurwetenschappen, 1894, Nr. 4.

aus seiner Lösung vom Zink gefällt wird und seinerseits Kupfer fällt. Wir werden also für die Reduktions- und die Oxydationsmittel eine kontinuierliche Potentialreihe haben, ganz wie sie in der Spannungsreihe für die Metalle vorliegt. Natürlich darf man hierbei nicht an ein Nebeneinander oder gar einen Gegensatz beider Reihen denken, vielmehr sind beide eigentlich zu einer großen Reihe zu vereinigen.[1] Kann man doch auch durch gelöste Reduktionsmittel Metalle fällen: Quecksilber durch Zinnchlorür, Gold durch schweflige Säure oder Eisenvitriol, Kupfer durch Titanosulfat oder Vanadosulfat, und natürlich kann man auch solche Vorgänge elektromotorisch wirksam machen.

a) Die Potentiale der isomeren Umwandlungen von Ionen.

Der einfachste Fall eines Reduktions- bzw. Oxydationsvorganges liegt vor, wenn z. B. ein niedrigerwertiges Kation, wie $Fe^{\cdot\cdot}$, in ein höherwertiges, wie $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, übergeht, bzw. das Umgekehrte eintritt. Da hierbei das Gewicht des reagierenden Stoffes das gleiche bleibt, nur sein Inhalt an chemischer Energie sich ändert, kann man solchen Vorgang als isomere Umwandlung von Ionen bezeichnen. Ueber den einer solchen entsprechenden Betrag des Potentials geben die folgenden Ueberlegungen Auskunft: Nehmen wir als Reduktionsmittel die Lösung eines Ferrosalzes an, so wird diese einer eintauchenden Platinelektrode einen gewissen Wasserstoffdruck erteilen. Er wird durch folgenden Vorgang geliefert:

$$Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H.$$

Wir haben uns zu denken, daß das Ferrosalz ganz ähnlich wie gasförmiger Wasserstoff der Elektrodenoberfläche eine gewisse Konzentration von Wasserstoffatomen erteilt. Daß ein solcher Vorgang möglich ist, lehrt die Tatsache, daß die analogen Chromoionen aus Säuren gasförmigen Wasserstoff entwickeln, also die Konzentration von H in der Elektrode so steigern können, daß diese H_2 freigibt: $2\,Cr^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$. Bringt man ferner eine mit Wasserstoff beladene platinierte Platinelektrode in eine Ferrisalzlösung, so wirkt der Wasserstoff reduzierend auf diese ein[2]) und geht in Wasserstoffion über. Es ist also auch der Vorgang $H + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow H^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$ möglich, und an der gedachten Elektrode wird der Höchstwert des Wasserstoffdruckes durch den dem Gleichgewicht

$$Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H$$

entsprechenden bezeichnet. Die Konzentration des Wasserstoffs in der Elektrode wird in diesem Gleichgewicht gegeben sein durch:

$$(\alpha) \qquad c_H = k_1 \cdot \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}} \cdot c_{H^{\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}.$$

Der Wasserstoffdruck ist also nicht allein durch die Konzentration des Reduktionsmittels, sondern auch durch die des daraus entstehenden Oxydationsproduktes bestimmt. Es liegt hier ganz wie bei einem Metallpotential, welches auch nur dann eindeutig bestimmt ist, wenn die Metallionenkonzentration in der das Metall umgebenden Lösung bekannt ist. In jedem Falle ist zu berücksichtigen, daß einerseits ein Metall verschiedenartige Ionen, andererseits ein Reduktionsmittel verschiedene Oxydationsprodukte liefern kann: Cu kann $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, Fe kann $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $V^{\cdot\cdot}$ kann $V^{\cdot\cdot\cdot}$ und $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ geben. Jedem solchen Uebergange entspricht eine besondere Aenderung der freien Energie, welche durch die Natur und die Kon-

[1]) R. Abegg, F. Auerbach und R. Luther haben in der von ihnen vorgenommenen Potentialsammlung (Abhdlg. d. Buns.-Ges. 5 [1911]; 8 [1915]) diese Vereinigung aller sicher bekannten Potentiale zu einer Reihe durchgeführt (5, S. 202 bis 206).

[2]) C. Fredenhagen, Z. anorg. Ch. 29, 396 (1902); B. Diethelm und F. Foerster, Z. phys. Ch. 62, 144 (1908).

zentration der dabei verschwindenden und entstehenden Stoffe bedingt ist. Man kann also weder von einem Potential des Kupfers oder des Eisens oder dem eines Salzes des $V^{\cdot\cdot}$ schlechthin sprechen, sondern muß stets den chemischen Vorgang dabei hervorheben; ein Elektrodenpotential entspricht nicht einem bestimmten Stoffe, sondern einem bestimmten Vorgange.[1])

Der durch das Reduktionsmittel auf der Elektrode erzeugte Wasserstoff wird sich nun ganz wie sonst die mit freiem Wasserstoff im Gleichgewicht befindlichen Wasserstoffatome elektromotorisch nach $H \rightarrow H^{\cdot} + \ominus$ betätigen. Setzt man den oben gefundenen Ausdruck für c_H in die Formel des Wasserstoffpotentials ein, so wird, wenn man $k_H k_1 = k'$ setzt,

$$(\beta) \qquad \begin{cases} \varepsilon = -0{,}0002\, T \log \dfrac{k_H c_H}{c_{H^{\cdot}}} = -0{,}0002\, T \log \dfrac{k' \cdot c_{Fe^{\cdot\cdot}} \cdot c_{H^{\cdot}}}{c_{H^{\cdot}} \cdot c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}} \\ \quad = -0{,}0002\, T \log \dfrac{k' c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}\,. \end{cases}$$

Hierbei erscheint die Ferro-Ferrisalzlösung als Reduktionsmittel. Sie kann aber auch, wie ihr Verhalten gegen im Platin absorbierten Wasserstoff zeigt, als Oxydationsmittel betrachtet werden. Man gelangt dazu, indem man dem Ferri-Ion die Neigung zuschreibt, der Gleichung $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O$ entsprechend zu reagieren. Diese Möglichkeit ist gegeben durch die Tatsache, daß die analogen Kobalti-Ionen aus Wasser freien Sauerstoff entwickeln. Da nun aber vom Platinschwarz aufgenommener Sauerstoff sehr leicht Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert[2]), führt auch dieser Vorgang zu einem Gleichgewichte:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O.$$

Dieses und das Gleichgewicht

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot}$$

müssen für die gleiche Ferro-Ferrisalzlösung zu gleicher Zeit an und in der Elektrode bestehen können. Das ist aber nur dadurch möglich, daß in der Lösung auch die OH' mit den $H^{\cdot}$, und in der Elektrode der Sauerstoff mit dem Wasserstoff im Gleichgewicht stehen. Der ersteren Forderung wird durch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers entsprochen; der zweiten zufolge wird in der Elektrode auch das Gleichgewicht $2\,H + O \rightleftarrows H_2O$ anzunehmen sein, wobei die O-Konzentration diejenige ist, welche das Primäroxyd des Platins ergibt. Daraus folgt, daß in einer Elektrode, welche mit einer Lösung von der Art der Ferro-Ferrisalzlösung im Gleichgewicht ist, sowohl ein gewisser Wasserstoff-, wie ein gewisser Sauerstoffgehalt anzunehmen ist[3]), von denen stets das Anwachsen des einen das Abnehmen des anderen bedingen muß. Legt man für die Betrachtung des Gleichgewichts des Sauerstoffs mit einer Ferro-Ferrilösung die Gleichung

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O$$

zugrunde, so ergibt das Massenwirkungsgesetz

$$(\gamma) \qquad c_O = \frac{k_3 \cdot (c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^2 \cdot (c_{OH'})^2}{(c_{Fe^{\cdot\cdot}})^2}.$$

---

[1]) VAN'T HOFF, OSTWALDS Klassiker Nr. 110, S. 76 u. 103 (1885); vgl. auch G. BREDIG und C. KNUEPFFER, Z. Elektroch. 4, 544 (1898); R. PETERS, ebenda 4, 534 (1898); R. LUTHER, Z. phys. Ch. 34, 488 (1900); 36, 385 (1901), sowie F. HABER, Z. Elektroch. 7, 1043 (1901).

[2]) C. FREDENHAGEN a. a. O. — Durch Behandlung mit einer Ferro-Ferrichloridlösung pflegt man einer zu weiteren Messungen bestimmten platinierten Elektrode einen irgend größeren Wasserstoff- oder Sauerstoffgehalt zu nehmen.

[3]) Vgl. G. BODLAENDER: Ueber langsame Verbrennung. AHRENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. III, S. 411 ff.

Setzt man dies in die Formel des Sauerstoffpotentials (S. 200) ein, so erhält man, wenn man $k_O \cdot k_3 = (k'')^2$ setzt:

$$(\delta) \quad \begin{cases} \varepsilon = + \dfrac{0{,}0002\,T}{2} \log \dfrac{k_O\,c_O}{(c_{OH'})^2} = + \dfrac{0{,}0002\,T}{2} \log \dfrac{(k''')^2 \cdot (c_{Fe^{\cdots}})^2 \cdot (c_{OH'})^2}{(c_{Fe^{\cdot\cdot}})^2 \cdot (c_{OH'})^2} \\ \quad = + 0{,}0002\,T \log \dfrac{k''\,c_{Fe^{\cdots}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}. \end{cases}$$

Für dieselbe Ferro-Ferrilösung muß das nach Formel (δ) sich ergebende Potential dem der Formel (β) gleich sein, d. h. $k' = \frac{1}{k''}$. Die beiden Formeln unterscheiden sich nur darin, daß die erstere das Potential einer Ferro-Ferrilösung darstellt, wenn man sie als Reduktionsmittel betrachtet, die letztere das gleiche Potential zum Ausdruck bringt, wenn man die Lösung als Oxydationsmittel ansieht. Wir werden uns bald des einen, bald des anderen Ausdruckes bedienen.

Man sieht, das Potential einer Ferrosalzlösung ist nur bedingt durch das Verhältnis der Konzentrationen der $Fe^{\cdot\cdot}$ und der $Fe^{\cdots}$ und die Konstante k', und erscheint als unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung: das ist stets zu erwarten, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen der Lösung durch den Oxydations- oder Reduktionsvorgang keine Aenderung erfährt. Die Beteiligung des Wasserstoffs an der Potentialbildung kommt hierbei nicht in Betracht, da die z. B. durch $2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdots} + 2\,H$ der Lösung entzogenen $H^{\cdot}$ nach $2\,H \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\ominus$ wieder in diese zurückkehren. Die Bedeutung der Konstanten erhellt wieder, wenn $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ und $c_{Fe^{\cdots}}$ je $= 1$ oder auch nur $c_{Fe^{\cdot\cdot}} = c_{Fe^{\cdots}}$ wird; denn dann ist

$$\varepsilon_0 = -\,0{,}0002\,T \log k'.$$

Man kann also auch wieder schreiben:

$$(\varepsilon) \qquad \varepsilon = -\,\varepsilon_0 + 0{,}0002\,T \log \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdots}}}.$$

Diese Formeln würde man auch erhalten, wenn man den Vorgang der elektromotorischen Betätigung des Ferroions durch die Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdots} + \ominus$$

analog

$$Ag \rightarrow Ag^{\cdot} + \ominus$$

ausdrückte, und dem Ferroion eine dem elektrolytischen Lösungsdruck eines Metalles entsprechende Neigung zur Aufnahme einer positiven Ladung bzw. Abgabe eines Elektrons zuschriebe, welche außer von seiner chemischen Natur bei gegebener Temperatur auch von seiner Konzentration abhinge. Ein sehr wichtiger Unterschied beider hier in Analogie gesetzten Vorgänge ist aber der, daß beim Uebergange von Ag in $Ag^{\cdot}$ das Freiwerden eines Elektrons auf der Elektrode vom Uebertritt eines materiellen Teilchens von der Elektrode in die Lösung begleitet ist, beim Uebergange von $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdots}$ aber ohne solchen vor sich geht. Faßt man das Faraday sche Gesetz in dem Sinne auf, daß ihm zufolge bei Berührung der Elektrode mit dem Elektrolyten niemals Ladungen aus der Lösung auf Elektroden oder umgekehrt übergehen, ohne daß gleichzeitig Uebergänge materieller Träger dieser Ladungen erfolgen, so wäre damit die Annahme eines Vorganges wie $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdots} + \ominus$ nicht vereinbar. R. Abegg und J. Neustadt[1]) haben aber gezeigt, daß auch im wasserfreien Pyridin Ferro-Ferrilösungen an Platinelektroden elektromotorisch ähnlich wirksam und die beobachteten Potentiale auch von den Konzentrationen ähnlich abhängig sind, wie es in wässeriger Lösung

[1]) Z. Elektroch. **15**, 264 (1909); vgl. auch die Diskussion Z. Elektroch. **16**, 520 (1910).

der Fall ist. Da aber in Pyridinlösung kaum eine Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung der Elektrode sich herausbilden kann, so ist die Annahme, daß die Elektrode in solchen Fällen unmittelbar Elektronen von den sie berührenden Ionen aufnehmen kann, nicht auszuschließen. Andererseits fanden G. von HEVESY und L. ZECHMEISTER,[1]) daß beim Auflösen äquimolekularer Mengen von radioaktivem Plumboacetat und nicht aktivem Plumbiacetat (oder umgekehrt) in Eisessig eine gleichmäßige Verteilung der Radioaktivität zwischen beiden Wertigkeitsstufen des Bleis eintritt. Auch das kann am einfachsten durch die Annahme eines unmittelbaren Ladungsüberganges von den zweiwertigen auf die vierwertigen Ionen gedeutet werden; es erscheint danach auch ein unmittelbarer Ladungsübergang von einem Ion auf eine Elektrode als sehr gut möglich. Man wird daher eine solche Vorstellung neben der oben dargelegten Annahme, daß die Ionen des Wassers diesen Ladungsübergang vermitteln, auch für wässerige Lösungen gelten lassen müssen und sich vorzustellen haben, daß auch ohne gleichzeitigen Uebertritt wägbarer Masse Elektronen unmittelbar von der Lösung auf die Elektrode oder in umgekehrter Richtung übergehen können, wobei die in der Lösung an den wägbaren Massen durch Aus- oder Eintritt der Elektronen sich vollziehenden chemischen Aenderungen in dem vom FARADAYschen Gesetz geforderten Aequivalentverhältnis vor sich gehen. Beide möglichen Arten des Elektronenübertritts dürften in wässeriger Lösung bei der elektromotorischen Betätigung von zur Ladungsänderung befähigten Ionen nebeneinander verlaufen können im Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen sie vor sich zu gehen vermögen; über diese Geschwindigkeiten wissen wir aber zurzeit noch nichts.

In formaler Hinsicht gestattet die Annahme des unmittelbaren Elektronenübertritts eine vereinfachte theoretische Behandlung der Erscheinungen; wir wollen sie lediglich deshalb im folgenden bevorzugen.

Der Ausdruck

$$\varepsilon = -0{,}0002\,T \log k' \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$$

entspricht dann der Oxydation des Reduktionsmittels $Fe^{\cdot\cdot}$ nach

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus;$$

der Ausdruck

$$\varepsilon = +0{,}0002\,T \log k'' \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$$

entspricht der Reduktion des Oxydationsmittels $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nach

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} \text{ bzw. } Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + \oplus.$$

Für irgendeinen analogen Vorgang

$$R^{n\oplus} \rightarrow R^{(n+1)\oplus} + \ominus$$

gelten natürlich entsprechende Formeln, also etwa

$$(\zeta) \qquad \varepsilon = -0{,}0002\,T \log \frac{k''' c_{R^{n\oplus}}}{c_{R^{(n+1)\oplus}}},$$

während einem Vorgange

$$R^{n\oplus} \rightarrow R^{(n+2)\oplus} + 2\ominus,$$

wie z. B.

$$Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus,$$

das Potential

$$(\eta) \qquad \varepsilon = -\frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k'''' c_{R^{n\oplus}}}{c_{R^{(n+2)\oplus}}}$$

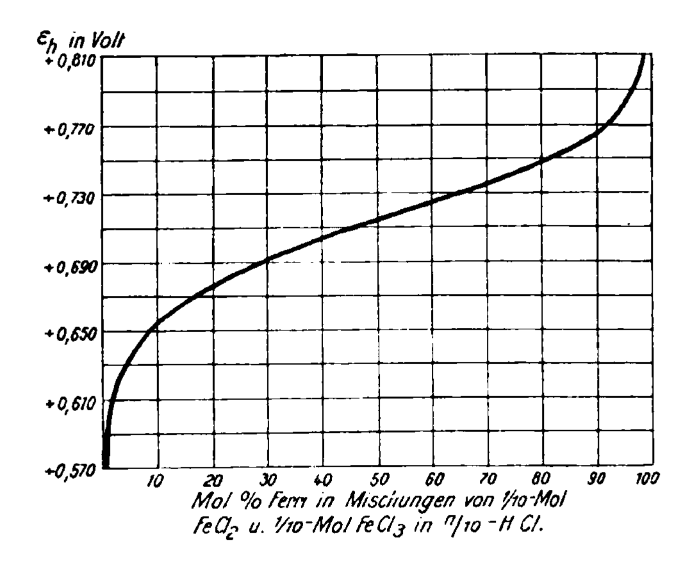
entspräche.

---

[1]) Z. Elektroch. 26, 151 (1920).

Stellt man die in dieser Weise durch die NERNSTsche Formel zum Ausdruck kommende Abhängigkeit des Potentials eines Reduktions- bzw. Oxydationsmittels von der Elektrolytzusammensetzung graphisch dar, so erhält man eine bilogarithmische Kurve (Fig. 58), wenn man die Elektrolytzusammensetzung durch den Anteil der einzelnen Ionen an der Gesamtkonzentration von R so ausdrückt, wie es die Abszissenachse der Figur 58 zeigt.

Die experimentelle Prüfung der Formel ist dadurch erschwert, daß uns die Ionenkonzentrationen von Salzlösungen zurzeit nur unsicher bekannt sind. Man sucht sich durch die Annahme zu helfen, daß das Konzentrationsverhältnis der beiden isomeren Ionen mit dem der gesamten Konzentrationen der beiden Oxyda-



Figur 58.

tionsstufen übereinstimmt. Auf dieser Grundlage ist sie zuerst von R. PETERS[1]) für einfache Ferro-Ferrilösungen experimentell bestätigt worden und später von anderen für einzelne ähnlich einfachen Fälle.[2])

Unter jener Annahme ist das Potential solcher Lösungen, in denen das Konzentrationsverhältnis beider Oxydationsstufen 50 : 50 % beträgt, gleich dem Werte ε_0 der Formel (ε). Davon ausgehend kann man aus der Formel für anders zusammengesetzte Lösungen das Potential berechnen und durch Vergleichung dieses Ergebnisses mit der Beobachtung die Formel prüfen. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Beispiele erläutern dies.[3])

---

[1]) Z. phys. Ch. **26**, 193 (1898); W. MAITLAND, Z. Elektroch. **12**, 263 (1906).

[2]) Für Thallo-Thallilösungen von R. ABEGG und J. F. SPENCER, Z. anorg. Ch. **44**, 379 (1905) u. G. GRUBE u. A. HERMANN, Z. Elektroch. **26**, 291 (1920). Anfangs schien auch das Potential von Ferrocyan-Ferricyanlösungen sich ähnlich einfach zu verhalten (K. SCHAUM, Z. Elektroch. **5**, 316 [1899] und K. SCHAUM und R. VON DER LINDE, Z. Elektroch. **9**, 406 [1903]); neuere Arbeiten von G. N. LEWIS und L. W. SARGENT (Jour. Am. Chem. Soc. **31**, 355 [1909]) und namentlich von E. MÜLLER (Z. phys. Ch. **88**, 46 [1914]) u. J. M. KOLTHOFF (Z. anorg. Ch. **110**, 143 [1920]) haben aber gezeigt, daß diese Potentiale nicht allein vom Verhältnis der Konzentrationen von Ferrocyanid zu Ferricyanid, sondern auch von deren Gesamtbetrage abhängen und für gleiches Verhältnis positiver werden, wenn die Gesamtkonzentration steigt. Der Grund liegt darin, daß die Dissoziation von K_4FeCy_6 mit der Verdünnung stärker fortschreitet als die von K_3FeCy_6, da letzteres weniger Dissoziationsstufen zu durchlaufen braucht als ersteres.

[3]) Die auf $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösungen bezüglichen Angaben sind der angeführten Arbeit von K. PETERS, die auf $Tl^{\cdot}/Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ bezüglichen der von G. GRUBE u. A. HERMANN entnommen.

Fe^{II} / Fe^{III} in 0,1-n-HCl-Chloridlösung $\varepsilon_0 = -0{,}714$ Volt				Tl^{I} / Tl^{III} in 0,982-mol.-H_2SO_4 Sulfatlösung $\varepsilon_0 = +1{,}2113$			
$FeCl_2$	$FeCl_3$	ε_h beob.	ε_h ber.	Tl_2SO_4	$Tl_2(SO_4)_3$	ε_h beob.	ε_h ber.
in Mol/l.		in Volt		in Mol/l.		in Volt	
0,09	0,01	+ 0,656	+ 0,655	0,0269	0,0007	+ 1,1642	+ 1,1654
0,07	0,03	+ 0,691	+ 0,693	0,0169	0,0107	+ 1,2058	+ 1,2055
0,03	0,07	+ 0,735	+ 0,735	0,0114	0,0162	+ 1,2158	+ 1,2157
0,01	0,09	+ 0,763	+ 0,769	0,0062	0,0214	+ 1,2276	+ 1,2269

$Fe^{II} : Fe^{III} = 1 : 1$ in 0,05-n-HNO_3 Nitratlösung			$Tl^{I} : Tl^{III} = 1 : 0{,}760$ in 0,2095-mol.-H_2SO_4 Sulfatlösung		
Gesamtkonzentration		ε_h in Volt	Gesamtkonzentration		ε_h in Volt
0,1	Mol	+ 0,7305	0,055	Mol	+ 1,2084
0,05	„	+ 0,7306	0,0275	„	+ 1,2084
0,025	„	+ 0,7310	0,00678	„	+ 1,2084
0,01	„	+ 0,7330	0,00017	„	+ 1,2084

Die Forderungen der Theorie erscheinen hier nur zum Teil strenge, zum anderen Teil nur annähernd erfüllt. Letzteres zeigt sich auch, wenn man z. B. mit den auf Nitrat- und Chloridlösung bezüglichen Ferro-Ferripotentialen die in Sulfat- und Fluoridlösung vergleicht:

$Fe^{II} : Fe^{III} = 1 : 1$ 0,1 Mol in schwach saurer Lösung				
	in Nitratlösung	ε_h	+ 0,731	Volt
	in Chloridlösung		+ 0,714	„
	in Sulfatlösung		+ 0,663	„
	in 0,2-n-NaF-Lösung		+ 0,144	„

Diese Abweichungen können nicht anders erklärt werden, als daß die Voraussetzung, nach der das Konzentrationsverhältnis der Ionen dem der ganzen Oxydationsstufen gleichgesetzt ist, bei den verschiedenen Salzen immer weniger erfüllt ist. Man erkennt auch in der Reihe Nitrat, Chlorid, Sulfat die oben (S. 183) schon erwähnte Abstufung der Schwermetallsalze in der Neigung zur Selbstkomplexbildung. Tritt aber Komplexbildung ein, so geschieht dies nach dem von R. Abegg und G. Bodlaender[1]) gefundenen Gesetze der Elektroaffinität, welches besagt, daß von zwei isomeren Ionen das höherwertige, also dasjenige, auf dem die größere Zahl gleichnamiger Ladungen angehäuft ist, eine ihm sich bietende Gelegenheit, seine Ladung zu vermindern, in höherem Maße benutzt, als das niedrigerwertige. Solche Gelegenheiten bietet stets die Komplexbildung. Es sind also höherwertige Ionen im allgemeinen stärker geneigt, mit einem gegebenen Komplexbildner zusammenzutreten als niedrigerwertige. Danach verschiebt sich das Konzentrationsverhältnis der beiden isomeren Ionen in der Lösung zuungunsten des höherwertigen Ions, das Potential in der Richtung negativerer Werte um so stärker, je größere Neigung zur Komplexbildung in der Lösung besteht. Für die Eisensalze ist diese also, wie auch aus ihrem übrigen Verhalten bekannt, bei den Fluoriden am lebhaftesten. Gefördert wird die Komplexbildung durch einen Ueberschuß an Anionen, und zwar um so mehr, je stärkere Neigung für sie vorhanden ist; folgende Beispiele zeigen dies:

[1]) Z. anorgan. Ch. 20, 453 (1899).

0,1 ($FeCl_2 : FeCl_3 = 1:1$) / l in Gegenwart von	ε_h in Volt	0,05 ($Fe(NO_3)_2 : Fe(NO_3)_3 = 1:1$) / l in Gegenwart von	ε_h in Volt
0,1-n-HCl	+ 0,714	0,05-n-HNO_3	+ 0,731
1,0-n-HCl	+ 0,669	0,5-n-HNO_3	+ 0,712
1,0-n-KCl	+ 0,695	0,025-n-HNO_3 1,0-n-KNO_3	+ 0,730

In der Thallo-Thallisulfatlösung dagegen hat sich, der einfachen Theorie entsprechend, das Potential als von der Konzentration der freien Schwefelsäure unbeeinflußt gezeigt: ε_0 ist in 0,982-molarer Säure = + 1,2113 Volt und in 0,2095-molarer = + 1,2115 Volt, und gleiches gilt noch in 0,05-molarer H_2SO_4; hier scheint also keine nennenswerte Komplexbildung in Frage zu kommen. Wenn die Potentiale isomerer Ionen auch von dem Säuregehalt des Elektrolyten oft nicht ganz unabhängig erscheinen, so ist dies aus den angeführten Gründen also kein Widerspruch gegen die oben entwickelte, entgegengesetzte Forderung der einfachen Theorie.

Der Einfluß der Wasserstoffionen auf das Potential, welches zwei Oxydationsstufen des gleichen Metalles geben, äußert sich besonders stark, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen in den Lösungen solcher Salze sehr großen Aenderungen unterliegen kann, d. h. wenn die gedachten Oxydationsstufen sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung auftreten können. Das letztere ist nur möglich, wenn die Metallionen in beiden Oxydationsstufen Anionen von Sauerstoffsäuren, d. h. Komplexe mit OH', zu bilden vermögen. Als Beispiel können die Stanno-Stanni-Lösungen dienen. Schon in schwächer saurer oder neutraler Lösung unterliegen die Salze des vierwertigen Zinns der Hydrolyse, es entstehen sauerstoffhaltige Basisradikale oder Hydroxydverbindungen, und in alkalischer Lösung bilden sie die Anionen der Stannate:

$$\begin{aligned} SnCl_4 &\rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,Cl' \\ Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH' &\rightleftarrows (SnO)^{\cdot\cdot} + H_2O \\ Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' &\rightleftarrows Sn(OH)_4 \\ Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' &\rightleftarrows SnO_3'' + 3\,H_2O. \end{aligned}$$

Die $Sn^{\cdot\cdot}$ unterliegen den gleichen Einflüssen in viel geringerem Grade; in neutraler Lösung sind die Stannosalze weit weniger der Hydrolyse unterworfen, und ihr Hydroxyd bedarf, um in Alkali sich zu lösen, im Gleichgewicht

$$Sn^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \rightleftarrows SnO_2H' + H^{\cdot}$$

einer höheren OH'-Konzentration als $Sn(OH)_4$, ist also hier weniger zur Komplexbildung geneigt als dieses; gewöhnlich wird diese Tatsache so ausgedrückt, daß $Sn(OH)_2$ stärker basisch, $Sn(OH)_4$ stärker sauer ist. Eine Stanno-Stanni-Lösung, in der die beiden Oxydationsstufen in einem gegebenem Verhältnis stehen, wird also in alkalischer Lösung ein weit höheres Verhältnis $Sn^{\cdot\cdot}/Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ aufweisen als in saurer, wird also dort ein weit stärkeres Reduktionsmittel sein als hier. Dieses Ergebnis hat offenbar eine allgemeine Bedeutung für alle ähnlichen Verhältnisse. In schwach sauren Stanno-Stanni-Lösungen, in denen die Hydrolyse des Stannisalzes sich noch merklich betätigen kann, wird das Potential mit steigendem Säuregehalt immer positiver werden, d. h. sich in entgegengesetzter Richtung bewegen wie man nach dem oben über die Wirkung der Komplexbildner Gesagten erwarten sollte. Das ist auch leicht erklärlich; denn oben waren die mit steigender Säurekonzentration sich anreichernden Anionen der Säure die Komplexbildner; hier aber sind dies die Anionen des Wassers, deren Konzentration mit

zunehmender Säurekonzentration abnimmt. Steigert man aber die Konzentration der Säure soweit, daß die Hydrolyse der Stannisalze nicht mehr in Betracht kommt, so treten auch hier wieder ihre Anionen als Komplexbildner auf, in salzsaurer Lösung im Sinne der Gleichung: $Sn^{''''} + 6\,Cl' \rightleftarrows SnCl_6''$, und der Potentialgang kehrt sich um und führt wieder auf negativere Potentiale.[1])

Da diese Verhältnisse sehr verbreitet sind, wir aber noch nicht in der Lage sind, ihnen quantitativ genau Rechnung zu tragen, so ist es im allgemeinen noch nicht möglich, die ε_0-Werte der Potentiale von Reduktions- und Oxydationsmitteln genau anzugeben bzw. aus solchen die Potentiale für beliebige Lösungsverhältnisse zu berechnen. In der auf der folgenden Seite gegebenen Uebersicht sind daher die Potentiale einer Reihe von Paaren isomerer Ionen in der Weise zusammengestellt, daß die Angaben sich stets auf ein Mol-Verhältnis der beiden Oxydationsstufen von 1 : 1 beziehen, und daß außerdem die Gesamtkonzentration beider Stufen in Grammatomen Metall auf 1 Liter sowie die freie Acidität bzw. Alkalität der Lösung verzeichnet sind.

Je stärker negativ sich eine Lösung hier verhält, ein um so stärkeres Reduktionsmittel ist sie, während die positivsten Potentiale den stärksten Oxydationsmitteln angehören. Dabei kommt die oben abgeleitete Forderung zum Ausdruck, daß das gleiche Reduktionsmittel in alkalischer Lösung erheblich stärker ist als in saurer. Als besonders starkes Reduktionsmittel zeigt sich eine alkalische Stannolösung, mit der man auch metallisches Kadmium abscheiden kann.

Die angeführten Potentialwerte werden für den sonst gleichbleibenden Elektrolyten noch etwas negativer, wenn das Reduktionsmittel, etwas positiver, wenn das Oxydationsmittel vorwiegt. Es wird aber, wie unsere Formel lehrt, da niemals eine von diesen Konzentrationen in Wirklichkeit unendlich klein werden kann, z. B. eine Ferro-Ferrisulfatlösung nie auf ein Potential kommen, welches unedler wäre als der Wert $Cu / n\text{-}CuSO_4 = +0{,}308$ Volt oder edler als $Ag / n\text{-}AgNO_3 = +0{,}771$ Volt; sie vermag daher Silber, nicht aber Kupfer auszuscheiden, während letzteres von saurer Ferrisulfatlösung oxydiert wird. Ein Zusatz von NaF verleiht dagegen, wenigstens bei schwacher Ansäuerung, einer Ferrosulfatlösung die Fähigkeit, metallisches Kupfer aus seiner Sulfatlösung niederzuschlagen.[2])

Die Potentiale von Chromochlorid oder Vanadosulfat liegen so negativ, daß diese Lösungen Wasserstoff aus saurer Lösung entwickeln müssen. Diese Salze gehen daher in Lösung vollständig unter Wasserzersetzung in die höhere Oxydationsstufe über; der Vorgang verläuft, zumal für $V^{''}$, ziemlich träge, wird aber am platinierten Platin sehr beschleunigt. Auf der anderen Seite muß freier Wasserstoff Ferrilösungen quantitativ zu Ferrolösungen reduzieren; er tut dies aber auch hier nur wieder bei Gegenwart platinierten Platins. Interessant ist die dem Werte $\varepsilon_h = 0{,}00$ Volt nahestehende Titansesquisulfatlösung; verschiebt sich in ihr das Konzentrationsverhältnis $Ti^{III} : Ti^{IV}$ auf 98 : 2, so ist $\varepsilon_h = -0{,}023$ Volt, und bei verminderter Acidität überschreitet das Potential den Nullwert schon bei einem kleineren Konzentrationsverhältnis. Jetzt sollte Wasserstoffentwicklung in der stark sauren Lösung eintreten. Trotzdem bleiben solche Lösungen lange Zeit hindurch ganz beständig, aber Berührung mit Platinschwarz läßt den Vor-

---

[1]) F. Foerster und J. Yamasaki, Z. Elektroch. **17**, 361 (1911). — Aus diesen Ueberlegungen ergibt sich die Möglichkeit, daß ein in wässeriger Lösung besonders stark zur Hydrolyse neigendes Kation bei Gegenwart eines großen Säureüberschusses in höherer Konzentration auftreten kann, als ohne diesen, wenn der Komplex mit den Säureanionen stärker in seine Bestandteile zerfällt als das mit den OH' entstehende komplexe Ion. So ist aus einer Lösung der Arsensäure (im Gegensatz zu der der arsenigen Säure) durch Schwefelwasserstoff kein Arsensulfid fällbar, da mit den Anionen der Arsensäure zu wenig $As^{'''''}$ im Gleichgewicht sind; in sehr stark salzsaurer Lösung wird aber auch As^{V} durch H_2S unmittelbar gefällt.

[2]) E. Müller und F. Kapeller, Z. Elektroch. **14**, 78 (1908).

Potentialbildende Ionen im Verhältnis 1 : 1	Gesamtmetall-konzentration der Lösung / l.	Acidität bzw. Alkalität	ε_h in Volt
$Sn^{\cdot\cdot} / Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	0,36 Sn	0,6-n-$NaOH$	— 0,854 [1]
	0,50 Sn	1,0-n-NH_4Cl	+ 0,131 [2]
	0,50 Sn	0,5-n-HCl	+ 0,158
	0,50 Sn	2,0-n-HCl	+ 0,138
$Cr^{\cdot\cdot} / Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	0,1 Cr	1,0-n-HCl	etwa — 0,3 [3]
$V^{\cdot\cdot} / V^{\cdot\cdot\cdot}$	0,1 V	1-n-H_2SO_4	— 0,204 [4]
$Ti^{\cdot\cdot\cdot} / Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	0,45 Ti	4-n-H_2SO_4	+ 0,056 [5]
$FeCy_6'''' / FeCy_6'''$	0,03 Fe	—	+ 0,406 [6]
$Fe^{\cdot\cdot} / Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	0,1 Fe (als Sulfate)	schwach sauer	+ 0,663 [7]
	0,1 Fe (als Chloride)		+ 0,714
$Tl^{\cdot} / Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	0,05 bis 0,01 Tl_2 (als Sulfate)	1,96-0,1-H_2SO_4	+ 1,2113 [8]
$Ce^{\cdot\cdot\cdot} / Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	0,066 Ce	50 proz. K_2CO_3	+ 0,063 [9]
	0,2 Ce	2-n-H_2SO_4	+ 1,45 [10]
$Co^{\cdot\cdot} / Co^{\cdot\cdot\cdot}$	0,2 Co	2-n-H_2SO_4	+ 1,76 [11]

gang $2\,Ti^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2$ hervortreten, natürlich nur so lange, bis das dem Wasserstoffpotential in der Lösung entsprechende Verhältnis Ti^{III} / Ti^{IV} (in 4,2-n-H_2SO_4 etwa 9 : 1) erreicht ist. Umgekehrt reduziert Wasserstoffgas bei Gegenwart von Platinschwarz vierwertiges Titan in saurer Lösung so lange, bis wieder jenes Konzentrationsverhältnis beider Oxydationsstufen des Titans hergestellt ist.[12]) Bei Gegenwart von Alkali liegt dieses so stark nach der Seite des Ti^{IV}, daß jetzt Ti_2O_3 beim Erhitzen der Lösung, in der es suspendiert ist, quantitativ die ihm entsprechende Menge Wasserstoff entwickelt.[13])

Andererseits liegt das Potential einer 0,4-n-schwefelsauren, etwa 0,12-molaren Thallisulfatlösung bei + 1,26 Volt, d. h. 0,03 Volt positiver als das Potential der reversibelen Sauerstoffentwicklung in $^1/_1$-n-$H^{\cdot}$-Lösung; eine solche Lösung muß also freiwillig Sauerstoff entwickeln und soweit in Thallosulfat übergehen können, bis ihr Potential auf 1,23 Volt gelangt ist. Dieser Vorgang tritt in der Tat ein, allerdings nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit, die wieder durch Gegenwart von platiniertem Platin, und dazu auch durch Belichtung erheblich gesteigert

---

[1]) F. Foerster und M. Dolch, Z. Elektroch. **16**, 599 (1910).
[2]) F. Foerster und J. Yamasaki a. a. O.
[3]) Nach Versuchen von G. Schjelderup (Diplomarbeit Dresden 1917) ist dieser Wert wegen der Zersetzlichkeit der $Cr^{\cdot\cdot}$-Lösungen auch an glattem Platin nur schätzungsweise zu erhalten; in 1-atomarer $Cr^{\cdot\cdot} / Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-sulfatlösung in 2-$n$-$H_2SO_4$ ist ε_0 weit weniger negativ, mindestens freilich — 0,17 Volt. Der von A. Mazzucchelli (Z. Elektroch. **11**, 882 [1905]) für 1-atomare $Cr^{\cdot\cdot} / Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-chloridlösung in 1-$n$-$HCl$ beobachtete sehr negative Wert von — 0,38 Volt wurde an Zinnelektroden gemessen; ähnlich negativ wurde dieser Wert auch am Quecksilber gefunden.
[4]) Nach Th. F. Rutter, Z. anorg. Ch. **52**, 368 (1907); siehe auch E. Löwenstein, Dissert. München 1910.
[5]) B. Diethelm und F. Foerster, Z. phys. Ch. **62**, 138 (1908).
[6]) K. Schaum und R. von der Linde, a. a. O.
[7]) R. Peters a. a. O.
[8]) G. Grube und A. Hermann a. a. O.
[9]) E. Baur und A. Glässner, Z. Elektroch. **9**, 534 (1903).
[10]) Eigene Messungen des Verfassers.
[11]) E. Oberer, Dissert. Zürich 1903.
[12]) B. Diethelm und F. Foerster a. a. O.; H. G. Denham, Z. phys. Ch. **72**, 654 (1910).
[13]) W. Manchot und K. Richter, Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 320 (1906).

wird.[1]) Auch in Cerisulfatlösung verläuft diese Selbstreduktion nur äußerst langsam und ohne sichtbare Gasentwicklung, und es muß erst ein so positives Potential wie das des Kobaltisulfats erreicht werden, damit lebhaftere Sauerstoffentwicklung erfolgt; aber auch diese wird am platinierten Platin noch sehr beschleunigt.

b) Potentiale von Oxyd- und Superoxydelektroden.

In enger Beziehung zu den eben besprochenen Potentialen stehen diejenigen der Oxyd-, insbesondere der Superoxydelektroden. Superoxyde wie PbO_2, MnO_2, Ni_2O_3 leiten den Strom mehr oder weniger gut metallisch, lassen sich auf metallischer Grundlage festhaftend mechanisch befestigen oder besser elektrolytisch niederschlagen und zeigen dann gegenüber gegebenen Elektrolyten Potentiale von ähnlicher Konstanz wie Metalle.

Betrachten wir das Zustandekommen derartiger Potentiale im Falle einer mit Mangansuperoxyd überzogenen Elektrode, welche etwa in verdünnte Schwefelsäure tauche. Es wird die Lösung um die Elektrode sich mit MnO_2 bzw. $Mn(OH)_4$ sättigen, wozu nur sehr wenig MnO_2 in sie überzugehen braucht. Dieses wird mit der Schwefelsäure das Sulfat von $Mn^{····}$ bilden. Allein die Existenz von MnO_2 neben verdünnter Schwefelsäure zeigt schon, daß Salze des $Mn^{····}$, wie wir es oben (S. 214) allgemein für hochwertige Metallionen schon kennen lernten, stark dazu neigen, wieder durch Wasser zu zerfallen, es wird das Gleichgewicht: $Mn(OH)_4 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows Mn(SO_4)_2 + 4\,H_2O$ eintreten; daraus folgt, da $c_{Mn(OH)_4}$ wegen der Gegenwart von festem MnO_2 konstant zu setzen ist:

$$\frac{(c_{H_2SO_4})^2}{c_{Mn(SO_4)_2}} = \text{const., bzw. } \frac{(c_{H^·})^4}{c_{Mn^{····}}} = \text{const.}$$

Die $Mn^{····}$ erteilen nun in der oben beschriebenen Weise der Elektrode einen Sauerstoffdruck; dieser steigt, bis das Gleichgewicht

$$2\,Mn^{····} + 4\,OH' \rightleftarrows 2\,Mn^{··} + O_2 + 2\,H_2O$$

an der Elektrode erreicht ist, da ja Manganoverbindungen unter geeigneten Umständen auch von freiem Sauerstoff wieder oxydiert werden.

Da hiernach $c_{O_2} = K\,\frac{(c_{Mn^{····}})^2 (c_{OH'})^4}{(c_{Mn^{··}})^2}$ ist, so ergibt sich für das Potential einer solchen Sauerstoffelektrode

$$(\vartheta) \qquad \varepsilon = -\frac{0{,}0002\,T}{4}\log\frac{k_1 (c_{Mn^{····}})^2 (c_{OH'})^4}{(c_{OH'})^4 (c_{Mn^{··}})^2} = -\frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k c_{1\,Mn^{····}}}{c_{Mn^{··}}}.$$

Diese Formel ist ganz analog der oben entwickelten Formel (δ) und zeigt wieder, daß das Potential auch solcher Elektroden formal als lediglich von dem Uebergang $Mn^{····} \rightarrow Mn^{··} + 2\oplus$ bedingt angesehen werden darf. Diese Formel unterscheidet sich aber von den früheren dadurch, daß, wie oben abgeleitet, hier

$$c_{Mn^{····}} = \frac{(c_{H^·})^4}{\text{const}}$$

ist, also auch

$$(\iota) \qquad \varepsilon = -\frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k_2 (c_{H^·})^4}{c_{Mn^{··}}}.$$

Diese Formel besagt, daß, wenn die Konzentration des höherwertigen Ions nicht mehr beliebig veränderlich ist, sondern nur noch insofern, als es die $H^·$-Konzentration erlaubt, wie eben bei Superoxydelektroden, das Potential wie das einer

[1]) G. Grube und A. Hermann a. a. O.

einfachen Sauerstoffelektrode mit zunehmendem Säuregehalt positiver wird, und in alkalischer Lösung negativer ist.

Im letzteren Falle kann noch eine Vereinfachung eintreten, da jetzt auch das niedere Oxyd, welches aus dem Superoxyd entstanden ist, meist schwer löslich ist, also auch die Ionen von geringerer Wertigkeit eine konstante Konzentration annehmen. Bei der elektromotorischen Betätigung z. B. von Nickelsesquioxyd entsteht Nickelhydroxyd; sei das Löslichkeitsprodukt des ersteren $c_{Ni^{\cdots}} \times (c_{OH'})^3 = K'$, das des letzteren $c_{Ni^{\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^2 = K''$, so wird, für den Vorgang $Ni^{\cdots} \rightarrow Ni^{\cdot\cdot} + \oplus$ nach Formel (ϑ)

$$(\varkappa) \qquad \varepsilon = +0{,}0002\, T \log \frac{k_3}{c_{OH'}},$$

wenn alle Konstanten in k_3 zusammengezogen werden.

In jedem besonderen Falle sind natürlich für $c_{H^{\cdot}}$ bzw. $c_{OH'}$ die richtigen Exponenten nach obigen Beispielen zu ermitteln.

Folgende Messungen belegen die entwickelte Gesetzmäßigkeit:

Elektrode	Elektrolyt	ε_h in Volt
PbO_2 [1]	1,0-n-H_2SO_4 mit $PbSO_4$ gesättigt	+ 1,595
	0,5-n-H_2SO_4,	+ 1,58
MnO_2 [2]	0,5-n-H_2SO_4, 0,05-n-$MnSO_4$	+ 1,46
	0,1-n-KOH	+ 0,42

Einige andere Oxydpotentiale sind folgende:

Ni_2O_3 | 2,8-n-KOH $\quad \varepsilon_h = +0{,}48$ Volt [3])
Ag_2O_2 | 1,0-n-$NaOH$ $\quad = +0{,}59$ Volt [4]).

Die letzteren Werte sind an Graphit- bzw. Platinelektroden gemessen, welche auf das innigste mit den Oxyden in Berührung standen, und sind streng genommen nur durch die Gegenwart der niedrigeren Oxydationsstufe $Ni(OH)_2$ bzw. Ag_2O genau bestimmt. Angesichts von deren geringer Löslichkeit genügen hierzu sehr kleine Mengen.

Die angeführten Werte haben sich als leicht und sicher reproduzierbar erwiesen; das Potential des Silbersuperoxyds ist scharf durch einen Abstand von 0,23 Volt vom Potential des Silberoxyds an Silber in 1,0-n-$NaOH$, $\varepsilon_h =$ + 0,36 Volt getrennt; bei elektrolytischer Oxydation geht Ag_2O glatt in Ag_2O_2 über, und das Potential der Elektrode stellt sich bei Stromunterbrechung schnell auf den diesem Oxyd zugehörigen Betrag ein.

Wird aber $Ni(OH)_2$ elektrolytisch in 2,8-n-KOH oxydiert, so zeigt nach Vollendung der Oxydation das Potential einen Wert von etwa + 0,6 Volt und sinkt erst allmählich und völlig stetig im Laufe von Tagen auf das Potential von Ni_2O_3 (+ 0,48 Volt) herab. Gleichzeitig gibt das in der Elektrode entstandene Oxyd eine beträchtliche Menge Sauerstoff ab, die es über die Zusammensetzung Ni_2O_3 hinaus aufgenommen hatte. Da schnell wirkende chemische Oxydationsmittel $Ni(OH)_2$ zunächst zu NiO_2 oxydieren,[5]) welches sich dann von selbst unter Sauerstoffabgabe in Ni_2O_3 verwandelt, so enthält auch das Produkt der elektrolytischen Oxydation von $Ni(OH)_2$ das Oxyd NiO_2. Aus der Stetigkeit der Abnahme seines Potentials folgt dann, daß NiO_2 nicht frei neben Ni_2O_3 besteht, sondern daß beide

---

[1]) W. Nernst, Z. Elektroch. **7**, 254 (1900).
[2]) O. F. Tower, Z. phys. Ch. **18**, 17 (1895).
[3]) F. Foerster, Z. Elektroch. **13**, 414 (1907).
[4]) R. Luther und F. Pokorny, Z. anorg. Ch. **57**, 290 (1908).
[5]) J. Bellucci und E. Clavari, Gazz. Chim. Ital. **36**, I, 58 (1906).

sich miteinander zu einer festen Lösung bzw. einer in ihrer Zusammensetzung sich stetig ändernden Adsorptionsverbindung vereinigen. In ganz der gleichen Weise verhält sich das aus der alkalischen Lösung von $Pt(OH)_4$ unter dem Einflusse des Stromes auf einer Platinanode sich niederschlagende Oxyd PtO_3,[1]) welches in verdünnter Schwefelsäure von etwa + 1,5 Volt ab unter Sauerstoffentwicklung eine ganz stetige Potentialveränderung nach der negativen Seite hin erfährt, also ebenfalls mit seinem Zerfallsprodukt ein einziges homogenes System bilden muß, da andernfalls, so lange noch PtO_3 vorhanden ist, dessen Potential aufrecht erhalten bleiben müßte. Von letzterer Erscheinung haben wir oben bei der Deutung des elektromotorischen Verhaltens des Sauerstoffs Gebrauch gemacht. Auch wechselnde Gemische von $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ geben in Kalilauge nicht, wie etwa solche von Ag_2O und Ag_2O_2, die von der Theorie angezeigte Unabhängigkeit der Potentiale von der Zusammensetzung der Mischung, sondern die Potentiale gehen in 2,8-*n*-*KOH* bei 20° von — 0,835 Volt bis — 0,65 Volt stetig herab, wenn das potentialbestimmende Hydroxyd von sehr reinem $Fe(OH)_2$ allmählich in ein Gemisch von 10% $Fe(OH)_2$ und 90% $Fe(OH)_3$ übergeht.[2])

In Zusammenhang mit dem Verhalten von Primäroxyden hat man versucht, auch die Tatsache zu bringen, daß manche stabilen Oxydationsstufen, wie CuO,[3]) PtO_2, PtO[4]) bzw. die entsprechenden Hydroxyde, am Platin in gegebener OH'-Konzentration keine sicher reproduzierbaren Potentiale geben, sondern Werte, welche je nach der Beobachtungszeit, der Art der Herstellung und Vorbehandlung der Oxyde nicht unerheblich wechselnd gefunden werden. Wenn dies auch gerade solche Oxyde sind,[5]) bei deren Zersetzung in der Hitze die Dissoziationsspannung nicht allein von der Temperatur, sondern auch von der Vorgeschichte der Oxyde und von der Zeit abhängig ist, bei denen hiernach das sich zersetzende Material sehr wahrscheinlich sein Zersetzungsprodukt allmählich lösen und dadurch seine Dissoziationsspannung verändern kann, so sind doch für jenes unregelmäßige elektromotorische Verhalten dieser Oxyde vielleicht auch andere Momente, insbesondere wohl die bei amorphen Niederschlägen sehr häufige Veränderlichkeit ihrer Löslichkeit, mitbestimmend, und bedürfen diese Erscheinungen daher noch sehr der Klärung.

c) Potentiale von Reduktions- und Oxydationsvorgängen, bei denen der Wasserstoff- oder Sauerstoffgehalt sich ändert.

Von den bisher erörterten Reduktions- oder Oxydationsmitteln, bei deren Betätigung lediglich Aenderungen von Ionenladungen in Frage kamen, unterscheiden sich in mancher Hinsicht solche **Reduktions- und Oxydationsmittel, welche bei ihrer Betätigung ihren Wasserstoff- oder Sauerstoffgehalt ändern.**

Hierbei sind die chemischen Vorgänge, welche den Wasserstoffdruck bzw. den Sauerstoffdruck in der Elektrode erzeugen, oft recht verwickelter Art; z. B.:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} \rightarrow U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2O + O,$$
$$2\,CrO_4'' + 10H^{\cdot} \rightarrow 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 5\,H_2O + 3\,O,$$
$$2\,MnO_4' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,MnO_2 + H_2O + 3\,O.$$

Die Elektrode erhält hierbei wiederum dann das Maximum ihrer Beladung, wenn diese so stark ist, daß von ihr die an der Elektrode entstehenden Reduk-

[1]) L. Wöhler, Z. Elektroch. **15**, 769 (1909); G. Grube, ebenda **16**, 625 (1910).
[2]) H. Woost, Dissert. Dresden 1912, S. 66 ff.
[3]) A. J. Allmand, Jour. Chem. Soc. **95**, 2151 (1909) und **97**, 603 (1910).
[4]) R. Lorenz und P. E. Spielmann, Z. Elektroch. **15**, 293 u. 349 (1909); G. Grube, ebenda **16**, 622—625 (1910).
[5]) Vgl. L. Wöhler, Z. Elektroch. **17**, 98 (1911).

tionsprodukte immer wieder oxydiert werden, also diese Vorgänge bis zum Eintritt des Gleichgewichts vorgeschritten sind. Sehr vereinfacht werden auch hier die Betrachtungen, wenn wir z. B. die in obigen Fällen auftretende positive Ladung der Elektrode nicht als durch die Ionenbildung des ihr zugeführten Sauerstoffes veranlaßt denken, sondern unmittelbar aus dem Oxydationsmittel auf die Elektrode übertretend annehmen, wenn wir also obige Vorgänge, analog $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + \oplus$ formulieren:

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} \rightleftarrows U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O + 2\,\oplus$$
$$CrO_4'' + 8\,H^{\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 3\,\oplus$$
$$MnO_4' + 4\,H^{\cdot} \rightleftarrows MnO_2 + 2\,H_2O + 3\,\oplus.$$

Im Sinne solcher Formeln entspricht dem elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle hier die Neigung der auf der linken Seite dieser Gleichungen stehenden Stoffe positive Ladungen an die Elektrode abzugeben, oder genauer Elektronen aus ihr aufzunehmen, während die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Stoffe dabei entstehen und sich nach Maßgabe ihrer Konzentrationen deren Vermehrung widersetzen.

Wie die Formeln lehren, sind jetzt auch Wasserstoffionen an der Potentialbildung unmittelbar mitbeteiligt; die Potentiale können also jetzt auch theoretisch nicht mehr unabhängig sein von der Wasserstoffionenkonzentration. Um ihre Beziehungen zu den Konzentrationen der potentialbildenden Reaktionsteilnehmer zu finden, übertragen wir die oben (S. 202) für die Arbeitsfähigkeit umkehrbarer chemischen Systeme abgeleitete VAN'T HOFFsche Formel:

$$(\lambda) \qquad A = R\,T \ln \frac{K \cdot c_{1\,\text{verschw.}}^{\nu_1} \cdot c_{2\,\text{verschw.}}^{\nu_2} \cdots}{c_{1\,\text{entst.}}^{\nu_1'} \cdot c_{2\,\text{entst.}}^{\nu_2'} \cdots}$$

auf den einzelnen Elektrodenvorgang. Dies ergibt:

$$(\mu) \qquad \varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K \cdot c_{1\,\text{verschw.}}^{\nu_1} \cdot c_{2\,\text{verschw.}}^{\nu_2} \cdots}{c_{1\,\text{entst.}}^{\nu_1'}\, c_{2\,\text{entst.}}^{\nu_2'} \cdots} = \frac{0{,}0002\,T}{n} \log \frac{K \cdot c_{1\,\text{verschw.}}^{\nu_1} \cdot c_{2\,\text{verschw.}}^{\nu_2} \cdots}{c_{1\,\text{entst.}}^{\nu_1'}\, c_{2\,\text{entst.}}^{\nu_2'} \cdots},$$

was offenbar die allgemeinste Gestalt der NERNSTschen Formel ist. Danach erhält man für die Potentiale der vorgenannten Oxydationsvorgänge folgende Formeln:

$$(\nu) \qquad \varepsilon_{UO_2^{\cdot\cdot}} = \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k_1 (c_{UO_2^{\cdot\cdot}}) \cdot (c_{H^{\cdot}})^4}{c_{U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} \cdot (c_{H_2O})^2},$$

$$(\xi) \qquad \varepsilon_{CrO_4''} = \frac{0{,}0002\,T}{3} \log \frac{k_2 \cdot c_{CrO_4''} \cdot (c_{H^{\cdot}})^8}{c_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}} \cdot (c_{H_2O})^4},$$

$$(o) \qquad \varepsilon_{MnO_4'} = \frac{0{,}0002\,T}{3} \log \frac{k_3\, c_{MnO_4'} \cdot (c_{H^{\cdot}})^4}{c_{MnO_2} \cdot (c_{H_2O})^2}.$$

Da in verdünnter wässeriger Lösung durch solche Elektrodenvorgänge keine merkliche Aenderung der Konzentration des Wassers eintreten kann, erhält man, wenn die Potenzen von c_{H_2O} in die Konstanten einbezogen und die von diesen bestimmten ε_0-Werte eingesetzt werden, folgende Ausdrücke:

$$(\nu) \qquad \varepsilon_{UO_2^{\cdot\cdot}} = \varepsilon_0' + \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{c_{UO_2^{\cdot\cdot}} \cdot (c_{H^{\cdot}})^4}{c_{U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}},$$

$$(\xi) \qquad \varepsilon_{CrO_4''} = \varepsilon_0'' + \frac{0{,}0002\,T}{3} \log \frac{c_{CrO_4''} \cdot (c_{H^{\cdot}})^8}{c_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}}},$$

$$(o) \qquad \varepsilon_{MnO_4'} = \varepsilon_0''' + \frac{0{,}0002\,T}{3} \log \frac{c_{MnO_4'} \cdot (c_{H^{\cdot}})^4}{c_{MnO_2}}.$$

Damit solche Formeln gültig sind, muß der Elektrodenvorgang umkehrbar sein, wie bei ihrer Ableitung vorausgesetzt wurde. Diese Umkehrbarkeit wird angezeigt durch den Eintritt der Gleichheit zwischen dem vom Oxydations- bzw. Reduktionsmittel auszuübenden *O*- bzw. *H*-Druck und demjenigen, welchen die Elektrode dabei wirklich erhält. Umgekehrt kann man sich überzeugen, ob ein gemessenes Potential dem Gleichgewichtspotential entspricht, indem man untersucht, ob durch bestimmte, dem Elektrolyten zugefügte Mengen der an der Elektrode entstehenden oder verschwindenden Stoffe das betreffende Potential im Sinne einer Formel sich ändert, welche ähnlich wie oben aus der chemischen Gleichung des Elektrodenvorganges abgeleitet wurde.

So zahlreiche Messungen über Oxydations- und Reduktionspotentiale der hier in Rede stehenden Art vorliegen, so sind doch nur wenige systematische Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen. Von obigen Formeln sind (o)[1]) und besonders (ν)[2]) experimentell gut bewahrheitet worden, während die Chromsäure mit einer Platinelektrode anscheinend nicht ins Gleichgewicht kommt. Sehr eingehend haben R. LUTHER und V. SAMMET[3]) auch nachgewiesen, daß die nach den Gleichungen

$$2\,JO_3' + 12\,H^{\cdot} \rightleftarrows J_2 + 6\,H_2O + 10\,\oplus$$
$$2\,BrO_3' + 12\,H^{\cdot} \rightleftarrows Br_2 + 6\,H_2O + 10\,\oplus$$

vor sich gehende elektromotorische Betätigung der Jodsäure bzw. der Bromsäure zu Potentialen führt, die innerhalb weiter Grenzen der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer durch die Formeln

$$(\pi) \qquad \varepsilon_{JO_3'} = \varepsilon_{0(JO_3')} + \frac{0{,}0002\,T}{10} \log \frac{(c_{JO_3'})^2 \cdot (c_{H^{\cdot}})^{12}}{c_{J_2}}$$

$$(\varrho) \qquad \varepsilon_{BrO_3'} = \varepsilon_{0(BrO_3')} + \frac{0{,}0002\,T}{10} \log \frac{(c_{BrO_3'})^2 \cdot (c_{H^{\cdot}})^{12}}{c_{Br_2}}$$

wiederzugeben sind. Ferner ist das Reduktionspotential des Hydrochinons,[4]) welches sich im Sinne der Gleichung $C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus$ elektromotorisch betätigt, also den Wert

$$(\sigma) \qquad \varepsilon = -\,\varepsilon_{0\,(\mathrm{Hydr.})} - \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{c_{C_6H_4(OH)_2}}{c_{C_6H_4O_2}(c_{H^{\cdot}})^2}$$

haben muß, in der Tat in 0,8-normaler, verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure für ein gleiches Konzentrationsverhältnis von Hydrochinon und Chinon von der absoluten Konzentration dieser Stoffe unabhängig zu + 0,743 Volt gefunden.

Bedenkt man, daß sehr oft die Reduktionsprodukte von Oxydationsmitteln nur äußerst schwer wieder oxydierbar und ebenso die Oxydationsprodukte von Reduktionsmitteln nur äußerst schwer wieder reduzierbar sind, so versteht man, daß für viele Oxydations- und Reduktionsmittel die Gleichgewichtspotentiale sehr schwer oder gar nicht zu beobachten sind. So leicht wie Hypochlorit oxydiert, so ist das dabei entstehende Chlorid direkt wohl kaum wieder oxydierbar; und ähnlich sind z. B. die bei der reduzierenden Tätigkeit der schwefligsauren Salze entstehenden Sulfate so gut wie nicht reduzierbar. Derartige Körper geben daher auch nur unsichre Potentialwerte.

In der folgenden Uebersicht sind die Potentiale einer Reihe hier in Betracht kommender oxydierender Lösungen verzeichnet, deren Zusammensetzung nach

---

[1]) J. K. H. INGLIS, Z. Elektroch. **9**, 226 (1903).
[2]) R. LUTHER und A. C. MICHIE, Z. Elektroch. **14**, 826 (1908).
[3]) Z. Elektroch. **11**, 293 (1905); Z. phys. Ch. **53**, 641 (1905).
[4]) F. HABER und R. RUSS, Z. phys. Ch. **47**, 304 (1904). Für ein genauer studiertes Reduktionspotential vgl. auch die Untersuchung von K. JELLINEK über das Potential der Hydrosulfitreaktionen (Z. Elektroch. **17**, 157 [1911]).

Mol in 1 Liter angegeben ist; wo ε_0-Werte bestimmt sind, finden sich auch diese angeführt. Die zuletzt, zum Zweck möglichst allgemeiner Orientierung angefügten fünf Werte lassen sich verhältnismäßig scharf bestimmen, doch fehlt bei ihnen der Nachweis, daß es sich um Gleichgewichtspotentiale handelt.

Art des Oxydationsvorganges	Zusammensetzung der Lösung in Mol in 1 Liter	ε_h in Volt	ε_0 in Volt
$UO_2^{\cdot\cdot} / U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	0,092 UO_2SO_4, 0,088 $U(SO_4)_2$, 0,05 H_2SO_4	— 0,491	+ 0,419
$VO^{\cdot\cdot} / V^{\cdot\cdot\cdot}$	0,05 V^{IV}, 0,05 V^{III}, 0,25 H_2SO_4	+ 0,312 [1])	—
$VO_3' / VO^{\cdot\cdot}$	0,01 V^{V}, möglichst frei von V^{IV}, 0,25 H_2SO_4	+ 1,111 [1])	—
JO_3' / J_2	1,0 HJO_3, mit J_2 bei 25° gesättigt	+ 1,158 [2])	+ 1,177 [2])
BrO_3' / Br_2	1,0 $HBrO_3$, mit Br_2 bei 25° gesättigt	+ 1,447 [2])	+ 1,487 [2])
$HMnO_4 / MnO_2$	0,05 $KMnO_4$, 0,05 H_2SO_4	+ 1,51	—
ClO_3' / Cl_2	1,0 $HClO_3$, 0,5 H_2SO_4	+ 1,38 [3])	+ 1,53 [2])
$HClO / Cl_2$	0,5 $HClO$, 0,5 H_2SO_4	+ 1,59 [3])	—
HNO_3	95 %	+ 1,159 [4])	—
	35 %	+ 1,089 [4])	—
	6 %	+ 0,905	—

11. Die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen.

a) Einstellungsgeschwindigkeit von Potentialen; Passivitätserscheinungen.

Von sehr vielen chemischen Vorgängen wissen wir, daß sie zu ihrem Ablaufe Zeit brauchen; ihre Geschwindigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit, wird gemessen durch die in der Zeiteinheit hervorgerufene Konzentrationsänderung der sich umsetzenden Stoffe. Bei den elektrochemischen Vorgängen zwischen Metallen oder Halogenen und ihren Ionen kann man im allgemeinen annehmen, daß sie mit sehr großer Geschwindigkeit verlaufen. Wäre es anders, so bedürften die Potentiale dieser Stoffe Zeit, um den dem Gleichgewicht entsprechenden Wert zu erreichen. Dies ist aber bei vielen Metallen und bei den Halogenen nicht der Fall.

Dagegen ergab es sich schon für den Wasserstoff als wichtig, sein Potential an platiniertem Platin zu messen. Am glatten Platin würde man bis zur Erreichung des Gleichgewichtswertes des Potentials geraume Zeit warten müssen, die Platinierung wirkt hier also als Reaktionsbeschleuniger für die Einstellung des Gleichgewichtspotentials des Wasserstoffs. Derartige, nur die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge beeinflussende Stoffe werden Katalysoren, ihre Wirksamkeit eine katalytische genannt.

In besonders starkem Maße traten uns Verzögerungserscheinungen im elektromotorischen Verhalten des Sauerstoffgases entgegen; hier fanden wir diese so groß, daß den Primäroxyden des Platins bzw. Iridiums, die nach dem oben Gesagten bei der katalytischen Wirkung von Platin- oder Iridiumschwarz auf die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts die Vermittler bilden, Zeit bleibt, immer wieder teilweise zu zerfallen, ehe sie, und damit die Elektroden, mit dem Sauerstoff ins Gleichgewicht getreten sind.

---

[1]) Nach TH. F. RUTTER, Z. anorg. Ch. 52, 368 (1907); s. auch H. HOFER und F. JACOB, Ber. d. D. Chem. Ges. 41, 3187 (1908).
[2]) Vgl. R. LUTHER und V. SAMMET, Z. Elektroch. 11, 295 (1905).
[3]) E. MÜLLER, Z. Elektroch. 8, 425 (1902); vgl. auch R. LUTHER, ebenda 8, 601 (1902).
[4]) R. IHLE, Z. phys. Ch. 19, 577 (1896).

Aehnlich kann sich auch gebundener Sauerstoff verhalten, bei welchem manchmal ähnliche Unterschiede in der Potentialeinstellung sich zeigen wie bei gasförmigem Sauerstoff.[1]) Wie weit auch da manche Potentiale hinter den der freien Energie der Oxydationsmittel entsprechenden Werten zurückbleiben können, lehrt z. B. die Chromsäure.[2]) Sie gibt am Platin etwa + 1,1 Volt, obgleich sie Chlorionen zu freiem Chlor oxydiert, welches seinerseits ein um mindestens 0,2 Volt positiveres Potential als 1,1 Volt gibt. Gewährt aber die Gegenwart von Chlorionen oder Ferroionen der Chromsäure Gelegenheit, sich chemisch zu betätigen, so wird zugleich das von ihr einer Platinelektrode erteilte Potential, durch Anwesenheit von Cl' z. B. um etwa 0,4 Volt, positiver; die Chlor- bzw. Ferroionen wirken hierbei katalytisch auf die Annäherung des Potentials an den Gleichgewichtswert ein. Wohl in ähnlicher Weise wirkt NO_2 auf das Potential der Salpetersäure ein;[3]) als ihr Reduktionsprodukt muß es zwar ein wenig deren Oxydationspotential erniedrigen, im wesentlichen erhöht NO_2 aber das für HNO_3 am Platin zu beobachtende Potential dank der beschleunigenden Wirkung, die es auf dessen Einstellung ausübt.

Liegen die Potentiale von Oxydationsmitteln so, daß diese mit Halogenionen und freiem Halogen ins Gleichgewicht treten, so werden letztere infolge der schnellen Einstellung ihrer Potentiale weit bessere Potentialvermittler abgeben, als es bei Abwesenheit von Halogen die Primäroxyde der Platinmetalle tun würden; jene werden dann nicht allein die Einstellung des Potentials befördern, sondern zugleich auch die Erreichung des wirklichen Gleichgewichtswertes sichern.[4]) In solcher Weise kann für die Bestimmung des sonst unsicheren Potentials $As_2O_5 \mid As_2O_3$ das System $J_2 \mid J'$ als Vermittler dienen. Es stellt sich hier in angesäuerter Lösung das Gleichgewicht $H_3AsO_4 + 2HJ \rightleftarrows J_2 + H_3AsO_3 + H_2O$ ein, und man erhält für eine Lösung von etwa je 0,04 Atomen As^V und As^{III} in 1 Liter auf Zusatz von etwas Jodkalium und Schwefelsäure ganz scharf und ohne starke Verzögerung $\varepsilon_h = + 0{,}54$ Volt.

Sehr bemerkenswert ist die für ihre Deutung beträchtliche Schwierigkeiten bietende Erscheinung, daß auch manche Metalle sich nur langsam mit den Lösungen ihrer einfachen Salze elektromotorisch ins Gleichgewicht setzen. In dieser Hinsicht sind insbesondere Eisen, Kobalt und Nickel von den meisten anderen, in bezug auf ihr elektromotorisches Verhalten genauer untersuchten Metallen recht verschieden. Die Erscheinungen seien für das Eisen[5]) eingehender beschrieben. Eine aus feinverteiltem Eisen hergestellte Elektrode, welche sich an der Luft befunden hat, zeigt beim Eintauchen in ganz neutrale, von Ferrisalz freie 1-n-Ferrosulfatlösung ein ziemlich positives (edles) Potential; dies ändert sich aber bald und erhebt sich, anfangs rasch, später langsamer, auf immer negativere (unedlere) Werte, bis es schließlich nach längerer Zeit einen konstanten Potentialwert erreicht, den in unserer Potentialtabelle (S. 181) verzeichneten Betrag $\varepsilon_h = - 0{,}46$ Volt. Daß dieser der Gleichgewichtswert des Eisens gegen die Lösung ist, geht daraus hervor, daß elektrolytisch niedergeschlagenes Eisen, welches dabei Wasserstoff in reichlichem Maße in sich aufgenommen hat, in der bezeichneten Ferrosulfatlösung zunächst ein sehr unedles Potential besitzt, dieses aber, und zwar wieder ganz stetig, mit der Zeit auf weniger negative Werte herabgeht und schließlich wieder nahe bei $-0{,}46$ Volt konstant wird. Die in Fig. 59 für das Eisen angegebenen Kurven

---

[1]) E. Müller, Z. Elektroch. **9**, 589 (1903).

[2]) R. Luther, Z. phys. Ch. **30**, 653 (1899); **36**, 386 (1901); vgl. auch K. Schaum, Z. Elektroch. **7**, 483 (1900); G. C. Forbes und E. P. Bartlett, Jour. Am. Chem. Soc. **35**, 1527 (1913).

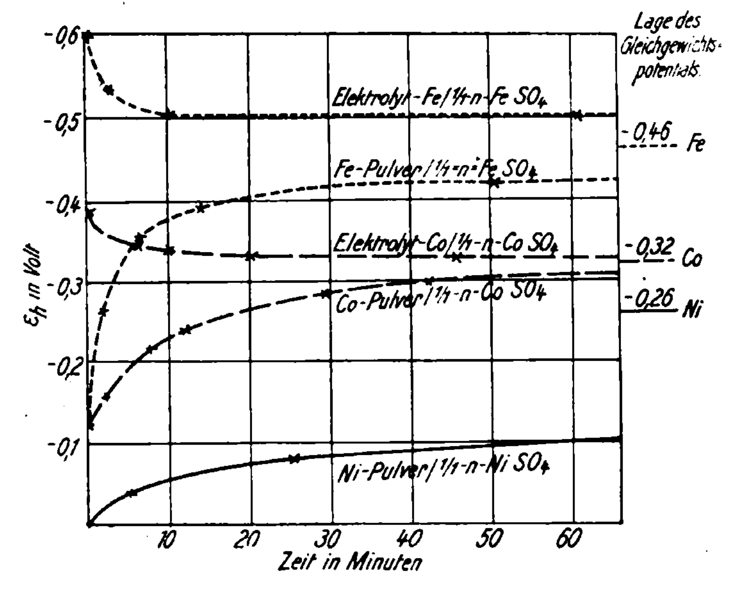
[3]) R. Ihle a. a. O.

[4]) L. Loimaranta und R. Abegg, Z. Elektroch. **13**, 33 (1907).

[5]) Th. Richards und G. E. Behr (jun.), Z. phys. Ch. **58**, 301 (1907); F. Foerster, Abhdlg. d. Bunsenges. **2** (1909).

zeigen, wie von beiden Seiten her mit der Zeit das Potential des Eisens gegen den Gleichgewichtswert — 0,46 Volt konvergiert.

Bei der Potentialeinstellung von negativeren Werten her gibt das Eisen Wasserstoffgas ab, während es bei der Einstellung von positiveren Werten her aus der neutralen Lösung Wasserstoffbläschen entwickelt. Das Eisen tritt also bei dem Endwerte der Potentialeinstellung mit Wasserstoff von Atmosphärendruck ins Gleichgewicht; es ist nur wahrscheinlich, daß in diesem Zustande eine gewisse, wenn auch kleine, Wasserstoffbeladung im Eisen verbleibt. Deren Potential gegenüber den Wasserstoffionen der an das Eisen angrenzenden Lösung ist dann gleich dem, welches das Eisen gegenüber den Ferroionen der Lösung anzunehmen vermag. Da sich das Wasserstoffpotential gewöhnlich sehr schnell, jedenfalls weit schneller einstellt als es nach dem beschriebenen Verhalten für das des Eisens der Fall ist, kann man hier wohl den Wasserstoff als den Potentialvermittler im oben erörterten Sinne ansehen, und damit auch als den Katalysator, der die an sich träge elektromotorische Betätigung des Eisens beschleunigt.



Figur 59.

In der Tat sendet eine, dem Ruhepotential des Eisens nahegekommene Elektrode dauernd Ferroionen aus, wenn sie etwa in Ferrosulfatlösung als Lösungselektrode eines Daniell-Elementes geschaltet ist, wobei jedenfalls auch die mit dem Eisen legierte kleine Wasserstoffmenge Wasserstoffionen liefert. Die Zweiseitigkeit des Eisenpotentials erhellt daraus, daß es in neutraler Lösung zwar von der Konzentration der $Fe^{\cdot\cdot}$ in einem nach der Nernst schen Formel zu erwartenden Sinne und Maße abhängt, daß es aber in gegebener $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung bei Vermehrung der Konzentration der $H^{\cdot}$ in dem hierdurch bedingten Maße weniger negativ wird und in der gleichen Richtung auch durch die Gegenwart von Ferrisalz verschoben wird, welches die Wasserstoffbeladung des Eisens vermindert. In den beiden letzten Fällen ist das Gleichgewicht zwischen der Elektrode und der angrenzenden Lösung durch die von außen hineingebrachten Zusätze gestört, und die chemische Betätigung des Eisens stellt es erst allmählich wieder her, indem sie $H^{\cdot}$ entlädt bzw. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert. Damit strebt auch das Potential der Elektrode dem negativeren Gleichgewichtswerte wieder zu. Wenn dieser vorher zugunsten eines Wertes zurücktrat, den die Elektrode nur als Wasserstoffelektrode geben konnte, so zeigt dies, wie träge das Eisen sich elektromotorisch betätigt. Andere unedle

Metalle, wie Zink oder Kadmium, verhalten sich nicht in solcher Weise; obgleich auch sie in saurer Lösung ihrer Salze Wasserstoff entwickeln, stellt sich doch auch hier ihr Potential stets sofort und nur nach ihrem eigenen elektrolytischen Lösungsdruck und dem osmotischen Drucke ihrer Ionen ein.[1])

Auch in Wasser oder in etwa neutralen wässerigen Lösungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen erlangt Eisen erst in einem allmählichen zeitlichen Anstieg einen konstanten Potentialwert. Dieser ist dann gemäß den hier auftretenden, nur kleinen $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen erheblich unedler, ε_h etwa $-0{,}5$ Volt, als in stärkerer Ferrosalzlösung, vorausgesetzt, daß die Luft von der Lösung ganz ausgeschlossen bleibt. Anderenfalls stellt sich das Potential der Elektrode auf wechselnde Werte ein, welche je nach der Leichtigkeit, mit der die Luft an das Eisen dringen kann, mehr oder weniger, bis um mehrere Zehntelvolt, positiver sind als im ersten Falle.[2]) Man bezeichnet sie als Luftpotentiale und darf sie wohl, da sie immerhin bei beträchtlich negativen ε-Werten liegen, wieder der elektromotorischen Betätigung von Wasserstoffbeladungen des Eisens zuschreiben. Diese sind hier durch einen stationären Zustand bedingt, in welchem die Wechselwirkung des Eisens mit den $H^{\cdot}$ der Lösung diese Beladung zu steigern, die oxydierende Tätigkeit des gelösten Luftsauerstoffs sie aber wieder zu vermindern strebt; die Geschwindigkeit des letzteren Vorganges wird bei gegebener Temperatur vor allem durch die Konzentration des gelösten Sauerstoffs bestimmt. In allen diesen Fällen sendet das Eisen Ferroionen in die Lösung. Zwischen dem Umfange, den dieser chemische Angriff in der Zeiteinheit erfährt und dem Potentiale des Eisens bestehen Beziehungen, welche wenigstens im allgemeinen den Schluß erlauben, daß dieser Angriff ein um so stärkerer ist, je negativer das Potential gefunden wird. Man kann z. B. aus zwei Eisenstücken, die sich auf verschiedenem Potential befinden, im Wasser ein galvanisches Element herstellen.[3]) Das Eisen vom negativeren Potential ist hier Lösungselektrode; es sendet $Fe^{\cdot\cdot}$ aus, während am anderen Eisenstück $H^{\cdot}$ sich entladen. Damit wird dessen Potential dauernd negativer, wobei es auch seinerseits immer mehr $Fe^{\cdot\cdot}$ rein chemisch aussendet. Schließlich kann dabei der Spannungsunterschied beider Eisenstücke nicht nur verschwinden, sondern auch sich umkehren, indem jetzt die stärker mit Wasserstoff beladene zweite Elektrode in der Zeiteinheit mehr $Fe^{\cdot\cdot}$ aussendet als die anfangs die Lösungselektrode bildende. Man darf danach wohl sagen, daß der Wasserstoffgehalt des Eisens die Geschwindigkeit erhöht, mit der es seine Ionen aussendet.

Die Reihe der Potentiale, welche Eisen annehmen kann, ist damit aber nicht erschöpft. In Berührung mit lufthaltigen Alkalilösungen, vor allem aber mit Oxydationsmitteln, wie starke Salpetersäure oder Bichromatlösungen, geht das Potential des Eisens in kurzer Zeit auf stark positive Werte herab, wie sie etwa Platin in eben diesen Lösungen zeigt. Zugleich wird auch das chemische Verhalten des Eisens das eines sehr edlen Metalles; es verliert seine Löslichkeit in jenen Säuren fast völlig und bewahrt dabei in ihnen seinen Metallglanz, vermag auch nicht mehr Kupfer aus Kupfersulfatlösungen abzuscheiden. Wird so verändertes Eisen in andere Lösungen getaucht, welche sonst das Eisen angreifen, so erscheint dieser Angriff jetzt zunächst stark verzögert; mit der Zeit aber erlangt er, wenn das Eisen dieser Lösung ausgesetzt bleibt, von selbst etwa die alte Stärke wieder, und zugleich nimmt auch das Potential der Elektrode, das zunächst nur langsam seine

---

[1]) A. Smits, Verhdl. d. Akad. d. Wissensch. in Amsterdam **21**, 158 (1915), wo auch versucht wird, theoretisch in das Wesen dieser Unterschiede bei der Potentialeinstellung tiefer einzudringen.

[2]) E. Heyn und O. Bauer, Mitteilg. d. Königl. Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde **26**, 1 (1908); **27**, 57 (1909); **28**, 62 (1910); vgl. auch Z. Elektroch. **15**, 792 (1909) und **16**, 980 (1910); J. Stapenhorst, Z. phys. Ch. **92**, 238 (1917).

[3]) A. Schleicher und G. Schultz, Z. Elektroch. **15**, 799 (1909) und **16**, 980 (1910).

positive Höhe verläßt, schließlich aber in raschem Sprunge auf negative Beträge übergeht, wieder Werte an, wie sie das leicht sich lösende Eisen etwa kennzeichnen. Den Zustand, in welchem der vom Eisen freiwillig betätigte Vorgang der Aussendung der Ferroionen ein Mindestmaß von Geschwindigkeit besitzt, wird seit SCHOENBEIN, dem wir die ersten eingehenden Experimentaluntersuchungen über ihn verdanken, als der passive Zustand bezeichnet. Aktiv heißt dann das Eisen, wenn es jenen Vorgang ohne erhebliche Hemmungen vollzieht. Beim Eisen erscheint nach dem Gesagten der passive Zustand als ein Zwangszustand, welchen es, wenn die passivierenden Oxydationsmittel entfernt werden, in Berührung mit Wasser und wässerigen Lösungen mit der Zeit von selbst wieder zugunsten des aktiven Zustandes verläßt. Weder der passive noch der aktive Zustand sind an ein einziges bestimmtes Potential gebunden; jeder von ihnen umfaßt vielmehr ein Potentialgebiet, welches an das zur Sauerstoffentwicklung bzw. zur Wasserstoffentwicklung am Eisen erforderliche Potential sich anlehnend, benachbarte weniger positive bzw. weniger negative Potentiale umfaßt. Verknüpft sind beide Gebiete durch ein bei eintretender Passivierung oder Aktivierung, wie erwähnt, sehr rasch durchlaufenes, gewöhnlich mehr als 0,7 Volt umfassendes Uebergangsgebiet, dessen Grenze z. B. für das Verlassen des Passivitätsgebietes wenigstens für den gleichen Elektrolyten für Eisen ziemlich scharf bestimmt ist, z. B. in 0,1-n-H_2SO_4 bei + 0,52 bis 0,53 Volt[1]) liegt.

Im passiven Zustande kann es sich um eine bloße Verminderung der Wasserstoffbeladungen des Eisens angesichts der stark negativen Potentiale, die passives Eisen zeigt, nicht mehr handeln. Vielmehr werden wir hier, ganz ähnlich wie an Platin, welches mit Oxydationsmitteln in Berührung ist, Sauerstoffbeladungen in der Elektrodenoberfläche anzunehmen haben. Schreiben wir dem vom Eisen aufgenommenen Wasserstoff die Rolle zu, die an sich träge elektromotorische bzw. chemische Betätigung des Eisens zu beschleunigen und das Potential des Eisens seinem Gleichgewichtswerte zuzuführen, so dürfen wir beim Sauerstoff die Fähigkeit annehmen, das Potential einer Eisenelektrode, durch Hemmung der elektromotorischen Betätigung des Eisens, von ihrem Gleichgewichtswerte sehr weit zu entfernen und damit die Eisenelektrode auf das Verhalten einer Sauerstoffelektrode zu bringen.

Für die Beurteilung der Art, in welcher sich der Sauerstoff in oder auf der Oberfläche einer passiven Eisenelektrode befindet, muß in erster Linie der Umstand in Betracht gezogen werden, daß in einem gegebenen Elektrolyten nicht ein einziger durch ein bestimmtes Potential zu kennzeichnender passiver Zustand besteht, sondern daß dieser, wie gesagt, ein ganzes Potentialgebiet umfaßt, in welchem die gleiche Elektrode je nach der Dauer und Stärke der auftretenden passivierenden Einflüsse Reihen wechselnder, aber immer stetig ineinander übergehender Potentiale aufweisen kann. Ähnlich wie an einer mit Sauerstoff beladenen Platinelektrode ist hier der elektromotorisch wirksame Körper in irgendeiner Art von Lösung anzunehmen.[2]) Wie am Platin werden wir auch am passiven Eisen unter dem Einflusse oxydierender Stoffe eine Beladung mit einem — hier freilich zurzeit noch ganz hypothetischen — im Eisen sich lösenden oder von ihm adsorbierten Primäroxyde annehmen dürfen.[3]) Dadurch daß das Eisen an sich chemisch träge ist, kann, nach Entfernung der die Trägheit beseitigenden

---

[1]) F. FLADE, Z. phys. Ch. **76**, 545 ff. (1901); H. KOCH, Dissert. Marburg **1913**; vgl. auch W. RATHERT, Z. phys. Ch. **86**, 567 (1914).

[2]) Vgl. W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. **34**, 201 (1904); C. FREDENHAGEN, Z. phys. Ch. **63**, 1 (1908); D. REICHINSTEIN, Trans. Faraday Soc. 9, Heft 3 (1913); Z. Elektroch. **20**, 406 (1914); **21**, 359 (1915).

[3]) D. REICHINSTEIN, a. a. O., glaubt aus seinen Beobachtungen schließen zu dürfen, daß auch der freie Sauerstoff allein diese Rolle spielen kann. Vgl. auch die freilich in manchen Punkten nicht stichhaltigen Ausführungen von C. W. BENNETT und W. S. BURNHAM, Z. Elektroch. **22**, 377 (1916), besonders S. 395—397.

Wasserstoffbeladungen, unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln eine gewisse Menge solchen Primäroxydes im Eisen für eine gewisse Zeit bestehen. Wirkt dieses nun für die weitere chemische Betätigung des Eisens hemmend, so müssen diese Einflüsse sich steigern, bis das Eisen die der darauf ausgeübten oxydierenden Wirkung entsprechende Sättigung an dem Primäroxyd erfahren hat. Worin die hemmende Wirkung derartig gedachter Sauerstoffbeladungen besteht, ist freilich, wie für so manche katalytischen Wirkungen, noch nicht zu sagen.

Den Primäroxyden müssen wir wieder eine Neigung zum Uebergang in stabilere Oxyde zuschreiben; da andererseits die Geschwindigkeit, mit der das Eisen Ionen aussendet, im passiven Zustande zwar sehr klein, aber nicht ganz verschwunden ist, werden, wenn freilich in sehr kleiner Menge, auch im passiven Zustande dauernd die stabileren Eisenoxyde entstehen und, wenn der Elektrolyt sauer ist, in die Säuren übergehen, während die verschwundenen Anteile des Primäroxyds wieder neugebildet werden. Der passive Zustand ist also als ein stationärer Zustand zu denken. Hört nach dem Herausnehmen des Eisens aus der oxydierenden Säure die Nachbildung von Sauerstoff auf, so verliert das Eisen durch das allmähliche Verschwinden des in ihm noch enthaltenen Primäroxydes mit der Zeit auch seine, von dessen Konzentration im Eisen bestimmte, Passivität. Dieser Vorgang erfolgt dank des Verschwindens des negativen Katalysators und trotz der Konzentrationsabnahme des an der Umsetzung beteiligten Primäroxydes jedenfalls nicht mit linear abnehmender Geschwindigkeit, sondern, da der negative Katalysator immer schneller sich seinen völligen Verbrauche nähert, ist es nicht zu verwundern, daß schließlich in raschem Sprunge das von seinen Sauerstoffbeladungen befreite Eisen in das Gebiet der Aktivität hinübertritt, in welchem nun, der ganzen chemischen Natur des Eisens nach, in wässeriger Lösung die Beladung mit Wasserstoff und damit die Steigerung der Aktivität nicht ausbleiben kann.

Das Verhalten eines von Katalysatoren freien Eisens werden wir hiernach kaum beobachten können; dauernd wetteifern an ihm aktivierende und passivierende Einflüsse. Durch Ausschluß des einen werden wir nur den anderen rein beobachten. Je nachdem bei Wettbewerb beider die einen oder die anderen Einflüsse vorherrschen, wird das Eisen sich im aktiven oder passiven Gebiete befinden. Zeigt es z. B. die Luftpotentiale, so vermindert nur der schwach passivierende Luftsauerstoff den stärker aktivierenden Einfluß der $H^{\cdot}$-Konzentraion in Säuren oder im Wasser; das Eisen bleibt noch im aktiven Gebiete. Vermindert sich aber die $H^{\cdot}$-Konzentration so bedeutend, wie schon in verdünnter Alkalilauge, so kann auch der Luftsauerstoff das Eisen passiv machen und sein Potential, das für den aktiven Zustand in 2,5-n-KOH bei $-0{,}88$ Volt liegt, um etwa 1 Volt positiver machen.

Ganz ähnlich wie beim Eisen stellt sich auch beim Kobalt das Potential des vorher an der Luft befindlichen Metalles in einer Kobaltsalzlösung erst mit der Zeit und bei sorgfältigem Luftabschluß, in einer Atmosphäre ganz reinen Stickstoffs oder im Vakuum, ein und konvergiert dabei gegen den gleichen Wert wie das Potential wasserstoffhaltigen Elektrolytkobalts.[1]) Die auf Kobalt bezüglichen Kurven in Figur 59 zeigen dies.

Auch das Nickel verhält sich so, nur mit dem Unterschiede, daß Nickelpulver in völlig luftfreier, unter ganz reinem Stickstoff stehender Sulfatlösung bei Zimmertemperatur auch nach mehreren Tagen ein noch langsam weitersteigendes Potential zeigt. Durch Zuhilfenahme gesteigerter Temperatur, eines kurzen Siedenlassens der luftabgeschlossenen Lösung, wird aber die Potentialeinstellung auf den zeitlich konstanten Wert, wie übrigens auch bei Eisen und Kobalt, schon bald nach dem Abkühlen der Lösung erreicht. Wird andererseits Nickel z. B. in Schwefel-

[1]) R. Schildbach, Z. Elektroch. **16**, 967 (1910).

säure zur Kathode gemacht und dadurch mit Wasserstoff beladen, so ist sein Potential in Nickelsulfatlösung zunächst wieder ein sehr unedles und geht erst allmählich auf weniger negative Werte herab, gelangt aber auch hier bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr langer Zeit auf den Gleichgewichtswert.[1]) Verhältnismäßig unedle Werte werden auch beobachtet, wenn man das Potential einer Nickelelektrode in einer Wasserstoffatmosphäre zu bestimmen sucht; sie haben sich übereinstimmend mit dem Potential erwiesen, welches platiniertes Platin in der gleichen Lösung und in der gleichen Wasserstoffatmosphäre annimmt, also als Wasserstoffpotentiale.[2]) Die Einstellung des Gleichgewichtspotentials zwischen Nickel und Nickelionen ist hiernach eine sehr träge, die Aussendung von Nickelionen anscheinend ein sehr langsam verlaufender Vorgang. Die Beschleunigung, welche die Potentialeinstellung bei Siedehitze erfährt, beruht vermutlich darauf, daß bei dieser Temperatur das Nickel (wie auch Kobalt und Eisen) auf Wasser wirkt und eine seinem Potential gegen die Lösung entsprechende Wasserstoffbeladung annimmt, die nach dem Abkühlen das gemessene Potential liefert.

Diese Umstände haben die Feststellung der Gleichgewichtspotentiale der Eisenmetalle sehr erschwert, die früher für diese gemessenen Werte waren fast durchweg „Luftpotentiale". Eine völlig sichere Festlegung ist auch heute noch nicht erreicht, da die Beträge, bei denen unter Luftabschluß zeitliche Konstanz eintritt, für die pulverförmigen Metalle noch innerhalb eines Zentivolts schwanken und gegenüber denen der kompakten Metalle um etwa 0,03 Volt negativer liegen. Auch Kobalt und Nickel nehmen unter der Wirkung oxydierender Stoffe den passiven Zustand an; beim Angriff von Nickel durch Wasserstoffsuperoxyd oder Chromsäure enthaltende Schwefelsäure hat sich dieser Uebergang auch zeitlich verfolgen lassen.[3]) Namentlich bei Gegenwart von Chromsäure kann man hierbei sehen, wie der anfangs stark hervortretende aktivierende Einfluß der $H^{\cdot}$ allmählich durch den je nach der Konzentration der Chromsäure mehr oder weniger stark hervortretenden passivierenden Einfluß des Oxydationsmittels überwunden und so schließlich eine konstante, gegen den Anfangswert stark verminderte Auflösungsgeschwindigkeit erreicht wird; die Natur des passiven Zustandes als eines stationären tritt hier sehr deutlich hervor. Auch passiviertes Kobalt oder Nickel streben, in nichtoxydierende Lösungen eingebracht, von deren $H^{\cdot}$-Gehalt unterstützt, freiwillig in den aktiven Zustand zurück; im wesentlichen verhalten sie sich dem Eisen ähnlich, graduell bestehen allerdings manche Unterschiede.

Noch langsamer als das Nickel verläßt das **Chrom** in Berührung mit wässerigen Lösungen sein an der Luft angenommenes ziemlich edles Potential und die ihm dann eigene Trägheit in seiner chemischen Betätigung. An frischer Bruchfläche aber und namentlich nach elektrolytischer Beladung mit Wasserstoff zeigt es ein weit unedleres, im letzteren Falle bei Luftabschluß auf konstant — 0,48 Volt gelangendes Potential und auch chemisch das Verhalten eines unedleren Metalles.[4])

---

[1]) E. P. Schoch, Am. Chem. Jour. **41**, 208 (1909); R. Schildbach a. a. O.

[2]) A. Smits und C. A. Lobry de Bruyn, Verhdlg. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam **20**, 394 (1918); die hier aus diesen Beobachtungen gezogene Folgerung, daß Wasserstoffbeladung die Einstellung des Potentials des Nickels hemmen soll, ist nicht notwendig; die oben erwähnte große Trägheit dieser Einstellung in einer Stickstoffatmosphäre zeigt, daß sie schon an sich dem Vorgange der Aussendung der Nickelionen zukommt.

[3]) D. Reichinstein a. a. O.

[4]) W. Hittorf, Z. Elektroch. **4**, 482 (1898); **6**, 6 (1899); **7**, 168 (1900); C. Fredenhagen Z. phys. Ch. **63**, 34 (1908); F. Flade, a. a. O.; W. Rathert, a. a. O. Auch bei Niob, Vanadium, Molybdän und Wolfram sind nach kurzem Verweilen an der Luft sehr edle, nach elektrolytischer Beladung mit Wasserstoff aber sehr unedle Potentiale beobachtet, die aber in jedem Falle sich als sehr stark veränderlich erwiesen. (W. Muthmann und F. Fraunberger, Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. **34**, 201 [1904].) Ob und wie weit diese Erscheinungen den an den Eisenmetallen genauer untersuchten entsprechen, kann noch nicht sicher beurteilt werden.

Von diesen an die Natur gewisser Metalle und bestimmter auf diese einwirkenden Einflüssen gebundenen Reaktionshemmungen zwischen Metallen und Elektrolyten sind solche zu unterscheiden, welche bald hier, bald da bei diesem oder jenem im allgemeinen elektromotorisch normal sich verhaltenden Metalle auftreten und auf der Entstehung von dichten Ueberzügen schwerlöslicher Verbindungen auf den Metalloberflächen beruhen, also durch eine rein mechanische Unterbrechung oder Verminderung der Berührung des Metalles mit dem Elektrolyten begründet sind. Daß Aluminium durch eine Haut von Hydroxyd luft- und wetterbeständig wird, wurde oben (S. 195) schon erwähnt. Aehnlich macht ein Ueberzug von Fluorkupfer dieses Metall gegen Fluor widerstandsfähig. Blei löst sich in starker Salpetersäure kaum auf, da das in dieser sehr schwer lösliche Bleinitrat auf ihm eine Schutzhaut bildet. Selbstverständlich kann ähnliches auch bei den passivierbaren Metallen auftreten: so wird Eisen von trockenem Chlor oder von 98 prozentiger Schwefelsäure nicht merklich angegriffen, da es sich hier sofort mit dünnen, aber sehr dichten Ueberzügen von Ferrichlorid bzw. Ferrosulfat bedeckt, so daß flüssiges Chlor oder starke Schwefelsäure in eisernen Gefäßen transportiert werden können. Aehnliche Erscheinungen sind sehr verbreitet.

Dem Auftreten solcher Deckschichten hat man früher allgemein das Passivwerden der Metalle zugeschrieben; schon Faraday glaubte, daß Oxydhäute, die so dünn sein können, daß sie dem Auge nicht erkennbar sind, unter dem Einfluß der Oxydationsmittel als sehr dichte Deckschichten beim Passivwerden der Metalle diese überziehen und ihr Verhalten im passiven Zustande veranlassen. Auch diese Oxydhauttheorie kann in erheblichem Umfange den beobachteten Erscheinungen Rechnung tragen. Eine eingehendere Erörterung über das Für und Wider dieser und der im Vorangehenden bevorzugten Theorie der Metallsauerstofflösungen muß auf ein späteres Kapitel verschoben werden, da wir den Passivitätserscheinungen noch bei Besprechung des Verhaltens der Metalle unter anodischer Polarisierung begegnen und vorher bei Erörterung der anodischen Sauerstoffentwicklung auch die Beladbarkeit der Metalloberflächen mit Sauerstoff noch etwas näher kennen lernen werden.

Hier mag nur darauf hingewiesen werden, daß, wenn auf den ersten Blick die Oxydhauttheorie auch als die näherliegende und einfachere erscheint, sie in Wirklichkeit in ihren Grundannahmen nicht weniger unsicher ist, als die Theorie der Metallsauerstofflösungen. Denn, während in den oben erörterten Fällen das Auftreten von Deckschichten mit dem chemischen Verhalten der Metalle und den Löslichkeitsverhältnissen ihrer Verbindungen stets im besten Einklang ist, kennen wir bisher kein Oxyd des Eisens, das sich aus starker Salpetersäure, aus Chromsäure, ja aus verdünnter Schwefelsäure niederschlüge, ebensowenig wie etwa eins des Nickels, das sich ähnlich verhielte.

Immerhin hat die früher allein verfolgte Oxydhauthypothese dazu geführt, daß man auch alle Reaktionshemmungen durch Deckschichten einem passiven Zustande zuzuschreiben pflegt. Es empfiehlt sich aber durchaus, diese Erscheinungen und die des eigentlichen passiven Zustandes wohl zu unterscheiden. Es sollen daher die nachweisbar durch Deckschichten veranlaßten Reaktionshemmungen als auf mechanischer Passivität beruhend, die auf eine an sich vorhandene, durch Einwirkung von Sauerstoff noch gesteigerte Reaktionsträgheit der Metalle selbst hindeutenden Hemmungen als auf chemischer Passivität beruhend bezeichnet werden.

b) Polarisierung von Elektroden; die von galvanischen Elementen gelieferte Stromstärke.

Entnimmt man einem galvanischen Elemente Strom, dessen Elektroden sich momentan auf ihr Gleichgewichtspotential einstellen mögen, so wird dadurch

das an den Elektroden bestehende Gleichgewicht in dem Sinne geändert, daß die der Ladungsabgabe entsprechenden Konzentrationsänderungen eintreten, also z. B. im Daniell-Element die Zinksulfatlösung sich konzentriert und die Kupfersulfatlösung sich verdünnt. Solche Konzentrationsverschiebungen haben eine Verminderung der EMK des Daniell-Elementes zur Folge; es muß also während der Stromabgabe die EMK des Elementes abnehmen. Man sagt dann, das Element polarisiert sich, und nennt eine Polarisierung eine um so stärkere, eine je größere Verminderung dE der EMK einer gegebenen Steigerung der Stromstärke dJ entspricht, je größer also der Quotient $\frac{dE}{dJ}$ ist. Natürlich wird die dabei zur Erscheinung kommende Polarisierung die Summe der Polarisierungen beider Elektroden sein, welche auch in dieser Hinsicht sich ganz unabhängig voneinander verhalten müssen. Im vorgedachten Falle, den man als den der Konzentrationspolarisierung bezeichnen kann, ist die Verminderung der EMK des Elementes gewöhnlich keine große.

Sehr stark polarisierbar aber erscheinen solche Elektroden, welche schon ihre Gleichgewichtspotentiale nur langsam erreichen. Gibt ein Element mit solchen Elektroden Strom ab, so bleibt ihnen nicht Zeit, ihrem Gleichgewichtspotential sich genügend zu nähern, und das Element bleibt dann in seiner Spannung verhältnismäßig weit hinter derjenigen zurück, die es im Ruhestande aufweist. So entfernt sich in Daniell-Elementen, als deren Lösungselektrode man Eisen in Ferrosulfat bzw. Kobalt in Kobaltsulfatlösung verwendet, bei Stromentnahme das Potential dieser Metalle erheblich weiter unter das Gleichgewichtspotential als für gleiche Stromdichte etwa am Zink, und ein Element mit Nickel in Nickelsulfat vermag höchstens ganz kurze Zeit sehr kleine Stromstärken bei sehr verminderter Spannung zu liefern. Daß die geringe Geschwindigkeit der elektromotorischen Betätigung des Sauerstoffes zu sehr starker Polarisierung von stromliefernden Sauerstoffelektroden führen wird, ist nur zu erwarten. Auch Platinoxydul oder Platindioxyd gehen schon bei geringer Stromabgabe in ihren Potentialen stark unter deren Ruhelage herab, während andere Oxyde, wie Bleisuperoxyd oder Nickelsesquioxyd, auch bei erheblicher Stromdichte der Entladung ihren Ruhepotentialen verhältnismäßig nahe bleiben.

Will man solche Polarisierung vermindern, so kann dies, solange es nur Konzentrationspolarisierung ist, durch kräftiges Durchrühren der Elektrolyte und durch Anwendung genügend großer Lösungsvolumina auch für längere Stromentnahme geschehen. Beruht aber die Polarisierung auf zu kleiner Geschwindigkeit der stromliefernden Vorgänge, ist sie also eine chemische Polarisierung, so kann sie nur durch einen Katalysator vermindert werden, welcher die Einstellungsgeschwindigkeit der gedachten Elektrode, also den Elektrodenvorgang beschleunigt. Ein solcher wird die praktisch verfügbare Spannung des Elementes erhöhen und wird als Depolarisator bezeichnet. Nach dem oben Gesagten würde z. B. Jodkalium als Depolarisator an der positiven Elektrode eines Elementes wirken, an welcher sich Arsensäure als Oxydationsmittel befände. Wir werden weiterhin noch vielfach von den Depolarisatoren zu sprechen haben.

Da die Stromstärke die in der Zeiteinheit gelieferte Strommenge ist, so ist die aus einem galvanischen Element zu erhaltende Stromstärke bedingt durch die Reaktionsgeschwindigkeit der im Element sich vollziehenden elektrochemischen Reaktionen. Solange als deren Geschwindigkeit nicht hinter derjenigen der Stromentnahme zurückbleibt, wird die EMK des Elementes nur die relativ kleinen, dem Logarithmus der an den Elektroden eintretenden Konzentrationsänderungen entsprechenden Einbußen erleiden. Kann aber die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens eines Elektrodenvorganges im Element mit der Stromentnahme nicht Schritt halten, so geht an der betreffenden Elektrode das Potential beträchtlich herab

und damit die EMK des Elementes. Um also praktisch zur Stromlieferung brauchbare galvanische Elemente zu erhalten, ist nicht nur ihre EMK möglichst hoch, ihr innerer Widerstand möglichst klein zu halten, sondern auch die Geschwindigkeit der in ihnen sich abspielenden Vorgänge möglichst groß zu machen.

Ein anderer Gesichtspunkt ist, Elemente von möglichst konstanter Spannung zu erhalten. Für solche wird man nicht nur Elemente mit Elektrodenvorgängen von beschränkter Reaktionsgeschwindigkeit ausschließen, sondern auch darauf zu achten haben, daß die in ihnen bei der Stromlieferung eintretenden Konzentrationsänderungen tunlichst klein sind. Für Normalelemente hält man diese mit den oben (S. 173) angegebenen Mitteln auf dem Betrage Null, wenn die diesen Elementen entnommenen Stromstärken klein genug gehalten werden, daß diesen Mitteln Zeit bleibt, die unvermeidlichen Konzentrationsänderungen wieder auszugleichen.

c) Die Frage nach dem Brennstoffelement.

Bei Besprechung des elektromotorischen Verhaltens des Sauerstoffs wurden die Untersuchungen von F. Haber erwähnt, welche den Nachweis erbracht haben, daß die chemischen Vorgänge der Verbrennung von Wasserstoff oder von Kohlenoxyd im Sauerstoff elektromotorisch wirksam gemacht werden können. Freilich erlaubt die von Haber dafür benutzte Anordnung nicht, mehr als äußerst kleine Stromstärken zu erhalten. Gelänge es aber, diesen Ketten eine Gestalt zu geben, die zur Gewinnung elektrischer Energie im großen Maßstabe aus jenen Verbrennungsvorgängen geeignet wäre, ein Brennstoffelement zu schaffen, so würde damit ein äußerst wichtiger technischer Fortschritt in der Ausnutzung der Energie unserer Brennstoffe, d. h. unserer technisch wichtigsten Energiequellen, erreicht sein. Denn wenn wir diese bei höherer Temperatur verbrennen, um etwa damit Dampfkraft zu gewinnen, so dient der größte Teil der Energie der entwickelten Wärmemenge dazu, das Kesselwasser auf seine Siedetemperatur zu bringen und in Dampf zu verwandeln, und nur der darüber hinaus dem Dampf zugeführte Wärmebetrag kann in Gestalt nutzbringender Arbeit gewonnen werden; er beträgt bei den besten Dampfmaschinen heute nicht über 14 % der Verbrennungswärme der Kohle, die hier als Maß von deren freier Energie eingesetzt sein mag.[1]) Bessere, aber immer noch niedrige Nutzeffekte, von etwa 30 bis 35 %, gibt die Verbrennung gasförmiger oder flüssiger Brennstoffe in den Verbrennungsmotoren, während „kalte Verbrennung", womöglich der Kohle selbst, im galvanischen Element nahezu quantitative Ausnutzung der freien chemischen Energie der Heizstoffe verspräche.[2])

Leider hat aber bisher die Reaktionsträgheit des Sauerstoffes sowie auch des Kohlenoxyds bzw. des Kohlenstoffs im galvanischen Element die Verwirklichung dieser Möglichkeit nicht zugelassen.

Auf mannigfachen Wegen hat man versucht,[3]) die Schwierigkeit zu überwinden. Da man eine Grove sche Gaskette leicht auch mit Hilfe von Luft und Leuchtgas, das etwa zur Hälfte aus Wasserstoff besteht, herstellen kann, so konnte es möglich scheinen, wenigstens die Verbrennung von Wasserstoff elektromotorisch zu verwerten. Interessante Versuche nach dieser Richtung sind schon 1889 von L. Mond und C. Langer[4]) vorgenommen worden; sie haben aber zu keinem technischen Erfolge geführt, weil die Anwendung von Platinschwarz sich als erforderlich erwies, und dieses zudem aus den früher angeführten Grün-

---

[1]) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie 7. Aufl. 731.
[2]) W. Ostwald, Z. Elektroch. 1, 81, 122 (1894).
[3]) Vgl. W. Borchers, Z. Elektroch. 4, 42 (1897).
[4]) Z. Elektroch. 4, 131.

den im Laufe der Benutzung seine die Betätigung des Sauerstoffes sehr beschleunigende Wirksamkeit immer mehr einbüßt. Man kann das Platinschwarz freilich entbehren, wenn man die Sauerstoffelektrode mit einem durch Luftsauerstoff leicht regenerierbaren Oxydationsmittel umgibt, und alkalische Lösungen anwendet, in denen Elektroden aus Nickel oder Kohle haltbar sind. So kann man z. B. das Element Ni | Cerosalz in K_2CO_3 | Cerisalz in K_2CO_3 | C betreiben, wenn man am Nickel Wasserstoff und an der Kohle Luft einleitet. In ihm verschwindet Wasserstoff und Cerisalz, während das daraus entstehende Cerosalz durch den Luftsauerstoff wieder oxydiert wird. Aber auch dieses Element polarisiert sich bald so stark, daß eine Nutzanwendung ausgeschlossen erscheint.[1]) Daran dürfte hier die Wasserstoffelektrode die Schuld tragen.[2])

In sehr eigenartiger Weise ist aber das Wasserstoff-Sauerstoffelement von K. A. Hofmann[3]) in eine auch zu stärkerer, dauernder Stromlieferung geeignete Form gebracht worden. Mit Alkalilauge in Berührung stehendes Kupfer wird bei gewöhnlicher Temperatur vom Luftsauerstoff ziemlich schnell zu Kupferoxyd oxydiert. Dabei entsteht zunächst ein sehr leicht zersetzliches, gut elektromotorisch wirksames Primäroxyd des Kupfers (vgl. Kap. 10, 2b), das also für den Sauerstoff einen günstigen Potentialvermittler bildet, zumal es, ähnlich dem Primäroxyd des Platins, durch Adsorption an dem das endgültige Oxydationsprodukt bildenden Kupferoxyd festgehalten, lange genug und in einer Konzentration bestehen bleibt, die genügt, um der Elektrode Luft | Cu | 15 prozentige KOH ein Potential von + 0,135 Volt zu erteilen. Dieses liegt mehr als 0,2 Volt positiver als das von hydratischem Kupferoxyd gegen die gleiche Alkalilauge. Eine Kette H_2 | platin. Pt | Alkalilauge | Cu | Luft gibt demnach eine EMK von etwa 0,96 Volt bei 18° und kann unter Zuleiten von Wasserstoff und Luft dauernd Strom liefern. Ein in größerem Maße anwendbares Element gäbe sie aber wegen des Erfordernisses des platinierten Platins noch nicht. An dessen Stelle ebenfalls Kupfer anzuwenden, geht ohne weiteres nicht, weil Wasserstoffgas an diesem nicht elektromotorisch wirksam ist; offenbar löst sich die in diesem bei gewöhnlicher Temperatur bestehende winzige Konzentration der freien H-Atome im Kupfer nicht genügend. Wohl aber kann naszenter Wasserstoff in einer für eine kräftige elektromotorische Betätigung ausreichenden Menge vom Kupfer gelöst werden und dann je nach der Energie, mit der er erzeugt wurde, dem Kupfer Potentiale erteilen, die mehr oder weniger negativer liegen als die des Wasserstoffs von Atmosphärendruck (Kap. 12, 1). Einen sehr merkwürdigen Weg zur Beladung von Kupfer mit naszentem Wasserstoff bietet die von K. A. Hofmann gefundene Tatsache, daß Kohlenoxyd bei Gegenwart von Kupfer und Alkalilauge schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser sich in Kohlendioxyd und Wasserstoff umsetzt, von denen das erstere natürlich sofort zu Karbonat gebunden wird. Eine mit Kohlenoxyd und Kalilauge in Berührung stehende Kupferelektrode nimmt dadurch ein Potential an, welches noch etwa 0,08 Volt negativer liegt als das des Wasserstoffs am platinierten Platin in der gleichen Alkalilauge. Stellt man also ein Element

$$CO \mid Cu \mid \text{Alkalilauge} \mid Cu \text{ Luft}$$

zusammen, so kann dieses eine EMK bis zu 1,04 Volt geben und bei Zuleiten von Kohlenoxyd bzw. von Luft zu den Elektroden dauernd Strom liefern, während das Kohlenoxyd und der Sauerstoff im Volumenverhältnis 2 : 1 verschwinden, und genau die entsprechende Menge von Karbonat im Elektrolyten auftritt. Ausgangs- und Endprodukte verhalten sich also so, als läge in diesem Element das

[1]) E. Baur und A. Glässner, Z. Elektroch. **9**, 538 (1903).

[2]) Den Gedanken, an beiden Elektroden Potentialvermittler anzuwenden, hat W. Nernst verfolgt (D.R.P. 264026 u. 265424 [1912]); vgl. aber dazu G. Grube und A. Hermann, Z. Elektroch. **26**, 291 (1920).

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **51**, 1526 (1918); **52**, 1185 (1919); **53**, 914 (1920).

gesuchte Brennstoffelement vor, in welchem der Vorgang $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ elektromotorisch wirksam sein sollte. Dieser müßte aber nach seiner freien Energie und der weiteren des Ueberganges des CO_2 in Alkalikarbonat eine EMK von 1,68 Volt ergeben.[1]) Daß die tatsächlich zu gewinnende EMK weit hinter diesem Wert zurückbleibt, liegt darin, daß das Kohlenoxyd selbst sich nicht elektromotorisch betätigt, sondern nur der aus ihm und Alkalilauge von selbst, d. h. unter beträchtlichem Verlust an freier Energie, nach $2CO + 4KOH \rightarrow 2K_2CO_3 + 4H$ freiwerdende Wasserstoff. Der stromliefernde Vorgang im HOFMANN schen Element entspricht vielmehr der Gleichung: $4H, Cu + Cu_xO_2 \rightarrow Cu + Cu_x + 2H_2O$, wenn mit H, Cu der das Kupfer beladende naszente Wasserstoff, mit Cu_xO_2 das Primäroxyd des Kupfers bezeichnet wird. Immerhin kann, wie man sieht, ein beträchtlicher Teil der freien Energie des Systems $2CO + O_2$ auf dieser Grundlage elektromotorisch wirksam gemacht werden. Zur Erzielung einer tunlich starken Stromlieferung wird man zu beachten haben, daß auch in diesem Element die EMK allein an den Stellen geliefert werden kann, in denen sich Gas, Alkalilauge und Kupfer gleichzeitig berühren; ferner darf die Alkalilauge von der Sauerstoffelektrode nicht an den Gegenpol gelangen, weil sie gewisse Mengen Kupferoxyd aufnimmt. Zwischenschaltung eines Kupferdrahtnetzes, welches dieses CuO in unlösliches Cu_2O verwandelt, genügt hierzu. Wie weit diese Forderungen sich werden auch bis zu einem wirtschaftlich wertvollen Ergebnis erfüllen lassen, bleibt abzuwarten.

Da in wässeriger Lösung die die Reaktionsgeschwindigkeit steigernde Wirkung erhöhter Temperatur nur in sehr beschränktem Maße zu benutzen ist, hat man mehrfach versucht, zum Brennstoffelement unter Benutzung stärker erhitzbarer, also geschmolzener Elektrolyte zu gelangen. So liefert das JACQUES sche Kohlenelement, in welchem in einem als positiver Pol dienenden eisernen Gefäß ein Kohlenstab in geschmolzenem Aetznatron von 350—400° steckt, bei Einleiten von Luft an die Innenwand des Tiegels dauernd Strom mit einer Spannung von 1 Volt, während die den negativen Pol bildende Kohle verbraucht wird.[2]) Es hat sich aber herausgestellt,[3]) daß in Wirklichkeit der am negativen Pole elektromotorisch wirksame Stoff nicht die Kohle, sondern wieder der Wasserstoff ist, welcher zunächst von der Kohle auf rein chemischem Wege aus dem Aetznatron entwickelt wird: $C + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2$; in ähnlicher Weise, ganz wie im HOFMANN schen Element, wirkt auch an den negativen Pol geleitetes Kohlenoxyd elektromotorisch. Auch ist ein Gehalt des Aetznatrons an Manganat für eine beschleunigte Oxydationswirkung am positiven Pol ausschlaggebend. Das JACQUES sche „Kohlenelement" ist also in Wirklichkeit auch nur die Knallgaskette, und zwar mit Manganat als Depolarisator am positiven Pol.

Statt des Aetznatrons kann auch heiße konzentrierte Schwefelsäure als Elektrolyt dienen.[4]) In ihr können Vanadinsäure-Vanadylsulfat oder Thalli-Thallosulfat als sehr gute, nur ganz geringe Polarisation veranlassende Sauerstoffüberträger an Platinanoden angewandt werden, während an der aus Kohle bestehenden Gegenelektrode Pulver verschiedener Kohlen, flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe als Brennmaterial zugeführt werden können, um bei 250° unter Erzeugung einer EMK von 0,6 bis 0,5 Volt mit Kohle als negativem Pole zu verschwinden. Aber auch hier sind diese Kohlenstoffverbindungen nicht unmittelbar elektromotorisch wirksam; sie reduzieren vielmehr die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd, und dieses ist das Reduktionsmittel, welches hier mit den genannten Oxydationsmitteln die EMK gibt. Da aber das Schwefeldioxyd nicht sehr schnell zu wirken vermag, polarisieren sich auch diese Elemente so stark, daß sie,

---

[1]) F. AUERBACH, Z. Elektroch. **25**, 82 (1919).
[2]) C. LIEBENOW und L. STRASSER, Z. Elektroch. **3**, 353 (1897).
[3]) F. HABER und L. BRUNER, Z. Elektroch. **10**, 679 (1904).
[4]) I. TAITELBAUM, Z. Elektroch. **16**, 286 (1910); E. BAUR, ebenda 300.

zumal das Platin am positiven Pol nicht zu entbehren ist, für die Lösung des Problems ohne Bedeutung sind.

Ein wirkliches Kohlenelement dürfte dagegen das sein, welches E. BAUR [1]) und W. D. TREADWELL [2]) in der Weise herstellten, daß sie bei etwa 1000° C unter Benutzung von geschmolzenem Glas oder von Porzellan als Zwischenelektrolyten einen Kohlenstab gegen mit Sauerstoff gesättigtes Silber oder gegen geschmolzenes, bei dieser Temperatur in seinem Dissoziationsgebiete liegendes Kupferoxyd schalteten. Die hierbei für 1000° C bei etwa 1,15 Volt gemessenen Werte der EMK dieser Elemente stimmen mit den nach der freien Energie des hier in Betracht kommenden Vorganges $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ zu erwartenden sehr annähernd überein und steigen, wie diese, mit der Temperatur an. Unter solchen Verhältnissen scheint das gesuchte Kohlenstoffelement verwirklicht zu sein. Auch mit Eisenoxyd als Depolarisator und geschmolzenem Alkalikarbonat als Elektrolyten hat es sich bei etwa 800° mit einer EMK von 0,9 bis 1,0 Volt herstellen lassen [3]).

Ein sehr eigenartiges, galvanisches Element, welches dadurch Strom liefert, daß in ihm Kohlenstoff zu Kohlensäure, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, verbrannt wird, haben K. A. HOFMANN und K. RITTER [4]) aufgefunden; das Oxydationsmittel ist hierbei freilich nicht der elementare, sondern der gebundene Sauerstoff einer alkalischen Hypochloritlösung; insofern liegt hier das eigentliche Kohlenelement noch nicht vor. Die genannte Lösung vermag Buchenholzkohle bei gewöhnlicher Temperatur ziemilch rasch zu Kohlendioxyd zu oxydieren. Bringt man nun einerseits die alkalische Hypochloritlösung an ein Platinblech und taucht andererseits in ein Platindrahtnetz gehüllte Buchenholzkohle in Natronlauge, während beide durch eine Chlornatriumlösung voneinander getrennt gehalten werden, baut man also das Element

Buchenholzkohle in Platin-drahtnetz unter $2\text{-}n\text{-}NaOH$	20 prozentige $NaCl$-Lösung	Platinelektrode in $NaOCl$-Lösung,

so erhält man eine Anfangsspannung bis 0,91 Volt, mit dem negativen Pol an der Kohle, und das bei Stromentnahme an der Kohle entstehende Kohlendioxyd entspricht seiner Menge nach ziemlich angenähert der entnommenen Strommenge. Dieses Element kann nicht ohne weiteres mit dem unten noch näher zu besprechenden GROVEschen Element $Zn / H_2SO_4 / HNO_3 / C$ in der Weise verglichen werden, daß man die Kohle mit dem Zink und das Hypochlorit mit der depolarisierenden Salpetersäure in Parallele setzt, denn zum Unterschiede vom Zink kann Kohlenstoff nicht unter Aussendung von Ionen elektromotorisch wirken. Man muß vielmehr dem Umstande, daß die Kohle als eine unlösliche Elektrode anzusehen ist, dadurch Rechnung tragen, daß man umgekehrt hier die Hypochloritlösung als eine Stelle hoher freier Energie mit dem Zink in GROVEschen Element vergleicht. Daß man das kann, sieht man sofort, wenn man sich das Zink etwa durch ein starkes Reduktionsmittel, wie z. B. Chromosalz oder Vanadosalz ersetzt denkt; in diesem dürfen wir uns den elektromotorisch wirksamen Wasserstoff als unter sehr hohem Druck stehend denken. An der Gegenelektrode dagegen herrscht in Gegenwart des oxydierenden Depolarisators ein sehr kleiner Wasserstoffdruck; eine solche Kette wäre also eine Konzentrationskette, an deren beiden Elektroden Wasserstoff von sehr verschiedenen Drucken elektromotorisch tätig wäre. Ganz entsprechend ist das oben angeführte Element eine Konzentrationskette für Sauerstoff sehr verschiedenen Druckes [5]): die Hypochloritlösung entspricht dank dem hohen chemischen Druck ihres aktiven Sauerstoffes einem Sauerstoff, der mit

---

[1]) E. BAUR, AGNES PETERSEN und G. FÜLLEMANN, Z. Elektroch. 22, 409 (1916).
[2]) Z. Elektroch. 22, 414 (1916).
[3]) E. BAUR, W. D. TREADWELL u. G. TRÜMPLER, Z. Elektroch. 27, 199 (1921).
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. 47, 2233 (1914).
[5]) A. THIEL, Z. Elektroch. 21, 325 (1915).

hohem Lösungsdruck OH' zu bilden strebt, während an der Kohlenelektrode OH' zu Sauerstoff von sehr kleinem Drucke entladen werden, da hier der freiwerdende Sauerstoff schnell durch die Kohle zu Kohlendioxyd gebunden wird. Das wahre Kohlenelement könnte auf analoge Weise nur verwirklicht werden, wenn ein Oxydationsmittel gefunden und an Stelle des Hypochlorits gebracht würde, das durch Luftsauerstoff schnell immer wieder zurückgebildet würde und zugleich rasch genug bei gewöhnlicher Temperatur jede beliebige Kohle zu Kohlendioxyd zu oxydieren vermöchte. Dem steht aber wohl die große Reaktionsträgheit des molekularen Sauerstoffs entgegen.

Ein mittelbarer Weg, um wenigstens die freie Energie des Knallgases zu stärkerer Stromlieferung auszunutzen, ist noch der folgende: Da Sauerstoff bei erhöhter Temperatur aus Salzsäuregas nach dem Deacon-Prozeß Chlor und Wasser liefern, Chlor aber auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig polarisierbare Elektroden gibt, so könnte man versuchen, die Kette $H_2 \mid HCl \mid Cl_2$, die Wasserstoff-Chlorkette, zur Lieferung elektrischer Energie zu benutzen; da sie dabei Salzsäure erzeugt, würde diese für die Zerlegung durch Sauerstoff immer wieder zurückgewonnen, es würden also nur Wasserstoff und Sauerstoff verbraucht.[1])

Um eine Wasserstoff-Chlorkette herzustellen,[2]) bedarf es für den positiven (den Chlor-) Pol nur einer Kohlenelektrode; für den negativen Pol aber ist ein Ueberzug von Platinschwarz auf der Kohle unentbehrlich. Um dieses auf tunlichst großer Oberfläche zu verteilen, verplatiniert man eine Kohlenplatte, die durch der Länge und der Quere nach gehende Sägeschnitte mit mehreren Reihen kammartig angeordneter, senkrechter Zähne versehen ist. Um beide Gase auseinanderzuhalten, wird der Wasserstoff vom Chlorabteil durch ein senkrecht stehendes Tondiaphragma getrennt. Die sehr geringe Löslichkeit des Wasserstoffs im Wasser bedingt es, daß eine tunlichst günstige Nutzspannung der Zelle bei größerer Stromstärke nur erzielt werden kann, wenn man den Wasserstoff mit beträchtlicher Geschwindigkeit an der platinierten Kohle vorbei durch die Lösung jagt und so dafür sorgt, daß die Platinierung auf möglichst großer Fläche von der mit Wasserstoff gesättigten Lösung berührt bleibt. So wurde z. B. in einer Versuchszelle, die in jedem Abteil etwa 300 ccm Lösung enthielt, deren Diaphragma auf einer Fläche von etwa 14×5 qcm vom Elektrolyten benetzt war, und die im Querschnitt größtenteils von den Elektroden ausgefüllt war, bei 0,3 Ampere und 5 l H_2/Std. 1,03 Volt Klemmenspannung (= 76 % der EMK), bei 0,5 Ampere und 10 l H_2/Std. 0,77 Volt Klemmenspannung erhalten; das Chlor trat dabei mit einer Geschwindigkeit in den Chlorabteil, die nur um 10 % die nach der Stromstärke erforderliche übertraf, während ein Rührwerk die Lösung im Chlorabteil bewegte. Wenn die Zelle Strom liefert, steigt die Salzsäurekonzentration — dem Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit von $H^{\cdot}$ und Cl' entsprechend — im Chlorabteil 4 bis 5mal schneller an als im Wasserstoffabteil; bei 0,5 Ampere abgegebener Stromstärke konnte dort schließlich eine Konzentration von 30 % HCl erreicht werden. Die Ausnutzung des Wasserstoffs betrug dabei aber nur 2 %. Wollte man also in solchem Wasserstoff-Chlor-Element elektrische Energie und Salzsäure im größeren Maße gewinnen, so wäre es nötig, den Wasserstoff im Kreise herum immer wieder durch die Wasserstoffabteile zu treiben, und in diesen zunächst verdünnte Salzsäure sich bilden zu lassen, die dann zu weiterer Anreicherung in die Chlorabteilungen zu geben wäre. Durch Temperatursteigerung kann man den Nutzwert der Zelle in bezug auf elektrische Energie sehr erhöhen, müßte dann aber auf Salzsäurekonzentrationen über 20 % verzichten. Diese Umstände zeigen technisch recht unbequeme Seiten der Wasserstoff-Chlorkette; das Erfordernis der Platinierung der Wasserstoffelektrode

---

[1]) W. Nernst, D. R. P. 259 241 (1913).
[2]) A. Nobis, Dissert. Dresden 1909; H. Stötzer, Diplomarbeit Dresden 1911.

aber läßt zurzeit ihre wirtschaftliche Verwertung ausgeschlossen erscheinen, so daß der über den Deacon-Prozeß und diese Kette führende Weg zum Brennstoffelement technisch noch nicht gangbar ist.

12. Galvanische Elemente, Primärelemente, mit Sauerstoffelektroden.[1])

Ein galvanisches Element von möglichst hoher EMK wird man durch Vereinigung einer Elektrode von möglichst hohem Reduktionspotential mit einer solchen von möglichst hohem Oxydationspotential erhalten. In ersterer Hinsicht steht eine Zinkelektrode dem höchst erreichbaren Reduktionspotential ziemlich nahe, und ist bequem und verhältnismäßig billig zu erhalten, sie wird daher sehr oft als negativer Pol galvanischer Elemente benutzt. Am weitesten entfernt von ihr stehen in der Spannungsreihe starke Oxydationsmittel, zumal in saurer Lösung. Würde man Zink gegenüber einer unangreifbaren Elektrode in einem nicht oxydierenden sauren Elektrolyten, z. B. in Schwefelsäure, anwenden, so würde die elektromotorische Betätigung einer solchen Zelle auf dem Vorgange der Austreibung des Wasserstoffes durch Zink beruhen. Der frei werdende Wasserstoff würde die unangreifbare Elektrode umkleiden und brauchte zu seiner dauernden Entfernung von ihr einen Arbeitsbetrag, um welchen natürlich für die Stromlieferung die EMK der Zelle vermindert erschiene. Die Wasserstoffentwicklung würde also die Elektrode polarisieren. Ist nun aber ein Oxydationsmittel an der unangreifbaren Elektrode zugegen, so erhält diese dadurch positive Ladung, daß der Sauerstoff, welchen das Oxydationsmittel auf die Elektrode gebracht hat, OH' in den Elektrolyten treibt. Diese neutralisieren hier $H^{\cdot}$, und letztere werden also jetzt nicht mehr in Wasserstoff, sondern in Wasser verwandelt, und hierbei wird nicht nur keine Arbeit verbraucht, sondern im Gegenteil Arbeit gewonnen. Das kommt am besten dadurch zum Ausdruck, daß jetzt der positive Pol des Elementes keine Wasserstoffelektrode mehr ist, sondern eine Sauerstoffelektrode und ein dementsprechend erheblich positiveres Potential besitzt. Da also die Anwendung des Oxydationsmittels die EMK der anfangs gedachten Kette erhöht, so wirkt es als Depolarisator, und zwar hier nicht sowohl durch Beschleunigung eines gegebenen Elektrodenvorganges, sondern durch Ersatz eines Elektrodenvorganges durch einen anderen, für die Spannung des Elements geeigneteren.

Man hat Zinkelektroden mit mannigfachen Oxydationsmitteln zu praktisch nützlichen Ketten vereinigt. Deren EMK findet man sehr annähernd und einfach, wenn man das Potential des Zinks gegen eine anfangs zinkfreie, saure oder neutrale Lösung nach kurzem Arbeiten des Elements etwa $= 0{,}80$ Volt setzt und zu dem (positiven) Potentialwert des Depolarisators addiert.

Ein Element mit flüssigem Depolarisator ist das Grovesche Element. In ihm steht ein amalgamierter Zinkzylinder als negativer Pol in verdünnter, 8 bis 10 prozentiger Schwefelsäure. Konzentrisch in ihm befindet sich eine poröse Tonzelle, in welcher ein Platinblech als positiver Pol in starke, etwa 65 bis 70 prozentige Salpetersäure taucht.

R. Bunsen hat im Groveschen Element das teure Platin durch Kohle ersetzt, ohne daß dies an der EMK der Kette merkliche Aenderungen hervorruft. Diese ist vielmehr außer durch das Zinkpotential nur durch das Oxydationspotential der Salpetersäure bestimmt. Da, wie wir oben (S. 224) sahen, deren elektromotorische Betätigung durch Gegenwart von etwas NO_2 sehr beschleunigt wird, so vermag ein Bunsen-Element, da in ihm bei Stromabgabe NO_2 entsteht, verhältnismäßig starke Ströme zu liefern, solange die Salpetersäure noch nicht allzu erheblich verbraucht ist. Batterien von Bunsen-Elementen sind daher früher

[1]) W. Bein, Elemente und Akkumulatoren, Leipzig 1908, bei Joh. Ambros. Barth.

viel gebraucht worden. Sie haben BUNSEN den Strom für seine berühmten elektrolytischen Arbeiten geliefert; mit Hilfe von Hunderten solcher Elemente hat schon 1849 DESPREZ die Temperatur des elektrischen Lichtbogens benutzt, um z. B. Kalk zu schmelzen und Kohlenstoff zu verflüchtigen bzw. in Graphit zu verwandeln.

Eine ähnlich hohe elektromotorische Kraft wie das Bunsen-Element besitzt das zuerst von POGGENDORFF empfohlene Chromsäureelement, in welchem eine Lösung von 10% Kaliumbichromat und 10% Schwefelsäure als Elektrolyt dient. Man benutzt dieses Element nach dem Vorgange von BUNSEN meist als sogenanntes Tauchelement. Die als Platte zwischen zwei parallel gestellten und geschalteten Kohlenelektroden ausgebildete Zinkelektrode läßt sich, wenn das Element außer Betrieb ist, aus dem Elektrolyten herausheben und über ihm befestigen und kann im Bedarfsfalle in ihn eingesenkt werden. Man bekommt dann unmittelbar nach der Zusammenstellung des Elements eine EMK von 2 Volt und wendet es mit Vorliebe dort an, wo man kurze und kräftige Stromstöße gebraucht. Seine EMK ist nämlich weniger konstant als die des Bunsen-Elements, und zwar wohl deshalb, weil bei ihm, wenn die Chromsäurekonzentration abnimmt, zumal an und in der Kohlenelektrode, das Chromisulfat dauernd seine Konzentration steigert, während im Bunsen-Element die Reduktionsprodukte der Salpetersäure gasförmig entweichen, also eine etwa konstante und stets nur geringe Konzentration annehmen. Daher „erholt" sich auch das Chromsäureelement im Ruhezustande, wenn in die Poren der Kohle wieder neue Chromsäure eingedrungen und Chromisulfat aus ihnen fortdiffundiert ist.

Ein Element mit festem Depolarisator ist das Lalande-Element.[1]) Die Gestalt, in welcher dieses als Kupronelement von der Firma UMBREIT und MATTHES in Leipzig in den Handel gebracht wird, ist die folgende: Es hängen zwei ebene Zinkplatten, welche amalgamiert sind, in einem rechteckigen Glastroge, welcher 15 bis 18prozentige Natronlauge als Elektrolyten enthält, und zwischen den Zinkplatten hängt eine durch Einpressen von Kupferpulver in ein Drahtgewebe und nachherige Oxydation an der Luft erhaltene, aus Kupferoxyd bzw. einem Gemenge desselben mit Kupferoxydul bestehende Elektrode. Die Elektroden sind an einem das Element abschließenden Ebonitdeckel befestigt. Das Element arbeitet in der Weise, daß Zinkionen vom Zink in die Lösung gehen, und hier unter Bildung von Natriumzinkat $NaOZnOH$,[2]) d. h. von ZnO_2H' verbraucht werden. Nur insofern diese mit sehr kleinen Mengen Zinkionen im Gleichgewicht bleiben: $ZnO_2H' + H_2O \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 3\,OH'$, sind solche im Elektrolyten enthalten; an der negativen Platte herrscht also ein verhältnismäßig hohes Potential. An der Kupferoxydelektrode würden die aus dem Elektrolyten vom eindringenden Zink ausgetriebenen Kationen, die $H^{\cdot}$, entladen werden; es gelangt aber kein Wasserstoff zur Abscheidung, da das Kupferoxyd ihn oxydiert und dabei in Oxydul und dann in metallisches Kupfer übergeht. Das geringe Oxydationsvermögen des Kupferoxyds läßt den Arbeitsgewinn an dieser Elektrode nicht sehr groß werden. In der Wirkung gleichbedeutend wäre es, wenn aus den an der Kupferoxydplatte stets in der Natronlauge gelösten Mengen CuO die $Cu^{\cdot\cdot}$ sich zu $Cu^{\cdot}$ bzw. diese zu Cu entlüden. Dann wäre das Kupronelement schließlich nur eine besondere Form des Daniell-Elementes, bei welchem das Diffundieren von Kupferlösung an die Zinkplatte beseitigt wäre. Praktisch wird

[1]) Vgl. R. LORENZ, Z. Elektroch. **4**, 308 (1897).

[2]) Nach A. HANTZSCH (Z. anorg. Ch. **30**, 298 u. ff. [1902]) u. a. ist in sehr verdünnter Lösung, von z. B. 1 Grammatom Zn und 10 Mol $NaOH$ in 100 Litern, das Natriumzinkat völlig hydrolytisch gespalten und das Zinkhydrat nur noch kolloid in Lösung, während aus stark alkalischer Lösung mit z. B. 1 Grammatom Zn und 6 Mol $NaOH$ in 1 Liter das Salz $Zn\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{OH}, 3\,H_2O$ kristallisiert (F. FOERSTER und O. GÜNTHER, Z. Elektroch. **6**, 302 [1899]).

dies nicht ohne weiteres erreicht, da die in Natronlauge übergehenden Mengen Kupferoxyd keineswegs ganz unbeträchtlich sind. Um die hierdurch etwa eintretenden Störungen zu vermeiden, fügt man dem Elektrolyten etwas Natriumthiosulfat hinzu, welches dem Anschein nach das Kupferoxyd der Elektrode oberflächlich in Schwefelkupfer verwandelt, das in Natronlauge kaum löslich ist.

Die elektromotorische Kraft der Zelle ist anfangs etwa 1 Volt, und geht im Gebrauch bald auf 0,85 Volt herab. Die Natur der dabei am positiven Pole sich abspielenden Vorgänge ist noch nicht genauer untersucht; als elektromotorisch wirksam kommen Kupferoxyd und Kupferoxydul, für ganz frisch oxydierte Elektroden vielleicht auch das oben bei Erörterung des Hofmannschen Elements erwähnte Primäroxyd des Kupfers in Betracht und für ihre elektromotorische Betätigung der Umstand, daß je zwei von diesen Oxyden einphasige homogene Systeme zu bilden vermögen. Man kann das Element, dessen innerer Widerstand sehr klein ist, zu ziemlich kräftiger Stromabgabe heranziehen, und zwar vermag das qdm Oberfläche der Kupferoxydplatte bis zu 1,0 Ampere in regelmäßigem Betriebe zu liefern. Da man in der Abmessung der Zinkplatten unbeschränkt ist, hängt die einem Element zu entnehmende Strommenge von der Menge der in den Kupferoxydplatten vorhandenen, reduzierbaren Substanz ab; diese bestimmt die Kapazität des Elementes. Es wird mit einseitig 1 qdm großer Kupferoxydplatte, also höchstens für 2 Ampere, zu 40 bis 50 Amperestunden und bis zu 8 qdm großer positiver Platte, also höchstens 16 Ampere, zu 350 bis 400 Amperestunden, hergestellt. Die Klemmenspannung des Elements beträgt, wenn der anfänglich erhebliche Abfall seiner EMK sich vollzogen hat, bis gegen Ende der Entladung 0,85 bis 0,7 Volt. Es bildet eine sehr wertvolle Elektrizitätsquelle namentlich für solche Laboratorien, welche keine Gelegenheit haben, Strom von Dynamomaschinen zu erhalten. Dazu trägt der Umstand sehr bei, daß die im Lauf der Arbeit in poröses Kupfer umgewandelte positive Platte leicht wieder regeneriert wird, wenn man sie nach dem Abspülen einige Stunden auf 120 bis 150° an der Luft erwärmt; es wird im Kupronelement also nur Zink und Alkali, und daneben — wenn man so will — Luftsauerstoff als Depolarisator verbraucht.

Ein anderes Element mit festem Depolarisator ist das Leclanché-Element. Ein amalgamierter Zinkstab oder besser ein Zinkblechzylinder steht in 10 bis 20 prozentiger Salmiaklösung, und diesem gegenüber bzw. von ihm umgeben befindet sich als positiver Pol ein Kohlenstab, um welchen in einer zylindrischen Form ein Gemenge von Braunstein und Graphit in dicker Schicht fest- und an den Kohlenstab angepreßt wird. Um es nach Entfernung der Form mit dem Kohlenstabe in guter Verbindung zu halten, wird es gewöhnlich durch eine Zeughülle festgehalten, welche die ganze Elektrode eng umschließt, oder man preßt das Ganze in eine poröse Tonzelle ein. In diesem Elemente wirkt also Mangansuperoxyd als Depolarisator: $MnO_2 + 2\,H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + 2\,OH' + 2\oplus$ bzw. $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2\oplus$. Die bei seiner Betätigung in den Elektrolyten entsendeten OH' gelangen gegenüber $NH_4^{\cdot}$, es entsteht dann in der Lösung das Gleichgewicht $NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$. Die von der Zinkelektrode herkommenden $Zn^{\cdot\cdot}$ finden zwei Cl' vor, denen gegenüber vorher das von den OH' beschlagnahmte $NH_4^{\cdot}$ sich befand; das Zinkchlorid setzt sich dann mit Ammoniak ins Gleichgewicht unter Bildung der gelegentlich aus der Lösung des Leclanché-Elementes kristallisiert erhaltenen Verbindung $Zn(NH_3)_2Cl_2 \rightleftarrows ZnCl_2 + 2\,NH_3$. Durch die Einwirkung des Wassers, zumal bei Luftzutritt zu dem Element, sowie bei Mangel an Chlorammonium, kann das Zink durch seine Einwirkung auf Wasser auch im Ruhezustand Zinkhydroxyd bilden, das sich dann leicht auf dem Zink als festhaftender, erheblichen Widerstand bietender Ueberzug abscheidet. Man wirkt dem außer durch richtige Bemessung des Chlorammoniums durch Amalgamieren des Zinks und tunlichen Luftabfluß entgegen.

Die elektromotorische Kraft des Elementes ist etwa 1,5 Volt. Bei der Stromentnahme erfährt sie eine allmählich zunehmende Verminderung, die aber mit der Zeit mehr oder weniger weitgehend wieder verschwindet, wenn man das Element der Ruhe überläßt: das Element vermag sich zu erholen. Es liegt dies daran, daß die Anordnung der Anode den an ihr entstehenden OH' nur langsam in den übrigen Elektroden abzudiffundieren erlaubt, und eine größere OH'-Konzentration wie oben (S. 219) ausgeführt, sehr erheblich das Potential von Superoxydelektroden vermindert; es liegt also Konzentrationspolarisation vor. Aus diesem Grunde haben Leclanché-Elemente vor allem da Anwendung gefunden, wo nur schwache Ströme, und zwar tunlichst immer nur für kurze Zeit gebraucht werden; eine wichtige Rolle spielen sie wegen der bei solcher Benutzung guten Konstanz ihrer EMK, und, weil sie sehr lange gebrauchsfertig bleiben, vielfach in der elektrischen Meßtechnik.

Besonders ausgedehnte und mannigfache Anwendung findet das Leclanché-Element in Gestalt der Trockenelemente. Schon deren älteste Form, die ZAMBONIsche Säule, steht ihm nahe, da sie aus übereinander geschichteten Papierscheibchen aufgebaut ist, deren eine Seite mit Zinnpulver, deren andere aber mit Braunstein bedeckt ist, und deren Feuchtigkeitsgehalt als Elektrolyt dient. Die neueren Trockenelemente sind durchaus Leclanché-Elemente, zwischen deren konzentrisch angeordneten Elektroden die (zur Verhinderung des Eintrocknens auch mit Glycerin oder hygroskopischen Salzen versetzte) Salmiaklösung durch Zugabe gelatinierender Massen verfestigt wird. Hierzu benutzt man meist Weizenmehl, welches durch kurzes Erhitzen des Elektrolyten auf 70 bis 80° verkleistert wird; natürlich muß man vorher die den positiven Pol umgebende poröse Masse mit dem noch nicht mit Mehl versetzten Elektrolyten gut durchtränken. Bei größeren Zellen befindet sich das Ganze in einem Gefäß aus emailliertem Eisen oder aus Zelluloid; bei den in sehr großen Mengen hergestellten ganz kleinen Zellen, wie sie für Taschenlampen, Spielzeuge usf. gebraucht werden, bildet die als zylindrischer Becher ausgebildete Zinkelektrode selbst das Gefäß. In jedem Falle schließt man die Elemente, bei den ganzen kleinen Typen meist Batterien von mehreren von ihnen in Hintereinanderschaltung, von der Luft gut ab, um einerseits das Austrocknen, andererseits die Einwirkung der Luft auf das Zink zu verhindern; man vergießt sie dazu mit Pech, durch welches nur die Elektrodenenden herausragen. Bei den von SIEMENS & HALSKE hergestellten Trockenelementen ist zwischen Füllung und Deckel ein Luftkissen gelassen, welches Druckschwankungen aufnehmen soll, welche durch die Ammoniakbildung beim Arbeiten der Elemente entstehen können. Da der innere Widerstand der Elemente wegen der geringen Leitfähigkeit des den positiven Pol umgebenden Gemisches von Braunstein und Graphit ein verhältnismäßig hoher ist, sind diese Elemente meist nur für die Entnahme von Stromstärken von Bruchteilen des Ampere bestimmt. Die kleinen Taschenlampenbatterien von 3 Elementen mit EMK 4,5 Volt im frischen Zustande sollen für eine kleine Glühlampe 0,2 Ampere geben, wobei sie eine Klemmenspannung von 3,5 Volt annehmen, also 0,7 Watt leisten. Da noch bei der Hälfte dieser Leistung die Lampe einigermaßen leidlich leuchtet, ist die nutzbare Kapazität solcher Elemente diejenige, die sie geben, bis ihre Leistung auf die Hälfte herabgegangen ist. Da die Leistung einer Stromquelle $= i^2 W_a$ ist, ist die Kapazität einer Batterie von drei kleinen Trockenelementen erschöpft, wenn $i = \sqrt{\frac{0{,}35}{W_a}}$ geworden ist. Bei guten Elementen dieser Art erreicht sie 0,5 Amperestunden. Dabei wird aber der Braunstein nur etwa zu einem Drittel ausgenutzt, da er nicht in molekulare Mischung mit dem Graphit gebracht werden kann.[1]) Andererseits geht bei

[1]) Vgl. E. MÜLLER, Elektrochem. Praktikum, 2. Aufl. 1919 bei Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig, S. 98—105, auch K. ARNDT, Z. Elektroch. **23**, 165 (1917).

längerem Lagern die Menge des Mangansuperoxyds stets zurück; da auch das Zink, wie wir sahen, dauernd langsam auf den Elektrolyten einwirkt und dadurch sich mit einer schlecht leitenden Schicht überzieht, geht mit der Zeit die Kapazität zurück und der innere Widerstand in die Höhe, die Lagerbeständigkeit der Trockenelemente ist also eine beschränkte. Neben diesen kleinen Elementen, deren Herstellung eine ansehnliche Industrie beschäftigt, werden von der Elektrotechnik auch recht stattliche Typen in den Handel gebracht bis zu 100 Amperestunden, wofür bei den SIEMENS & HALSKE schen Elementen ein Gewicht von nur 3 kg gehört.

So wertvoll in früherer Zeit die Benutzung galvanischer Elemente zur Stromerzeugung war und in den eben erwähnten Fällen noch ist, so kann sie doch bisher für technische Stromerzeugung in großem Maße nicht in Frage kommen. Ein galvanisches Element, welches mehr als 2,5 bis 3,0 Volt liefert, ist nur unter besonderen Umständen zu finden, und die hierfür erforderlichen Kombinationen:

Zink | Natronlauge | konzentrierte HNO_3 | Kohle
Magnesium | Magnesiumsulfat | Kobaltisulfat | Platin

zeigen schon, daß Elemente von solcher EMK nur ein theoretisches Interesse zurzeit beanspruchen.

In den praktisch benutzten, oben angeführten Elementen ist es die Verbrennung des Zinks, zum Teil mit Hilfe von Sauerstoff in recht teurer Form, welche den Strom liefert. Die elektrische Energie, welche auf solche Weise gewonnen wird, hat daher einen sehr hohen Preis, welcher nur ausnahmsweise sich rechtfertigt, wenn sehr kleine beliebig zu begrenzende Elektrizitätsmengen in besonders handlicher Form gebraucht werden, wie in den oben genannten Beispielen. Die heutige Elektrotechnik und die technische Elektrochemie wären aber nicht möglich gewesen, wenn nicht an Stelle der durch die freie Energie teurer chemischer Elemente und Verbindungen betriebenen galvanischen Ketten die Dynamomaschine getreten wäre, welche die sehr viel billigere mechanische Energie in elektrische verwandelt. Da aber jene zum größten Teil gerade aus der chemischen Energie der billigen Brennstoffe gewonnen wird, würde die Sachlage eine andere werden, wenn es gelänge, den oben erörterten Gedanken des Brennstoffelementes oder des Wasserstoffelementes in einer technisch brauchbaren Gestalt zu verwirklichen.

13. Sekundär-Elemente, Akkumulatoren.

a) Allgemeines.

Wenn zurzeit für die Stromerzeugung galvanische Elemente nur eine gewisse Bedeutung für die Schwachstromtechnik besitzen, so sind sie doch auch für die mit großen Stromstärken arbeitende Großindustrie von Wichtigkeit geworden bei der Lösung des Problems, elektrische Energie aufzuspeichern, um sie zu beliebiger Zeit und an beliebigem Ort zu verwenden. In der Tat ist die Umwandlung elektrischer Energie in chemische und deren Rückverwandlung in jene der für die Lösung dieses Problems gegebene Weg. Galvanische Elemente, welche hierfür geeignet sind, nennt man Akkumulatoren oder Sekundär-Elemente, weil sie ihre Fähigkeit, als galvanische Elemente zu wirken, sekundär dadurch immer wieder erlangen, daß man ihnen Strom zuführt.

Eine galvanische Zelle wird also zum Akkumulator, wenn sie durch Wiederzuführung der ihr entnommenen elektrischen Energie, durch Ladung mittels eines dem entnommenen entgegengerichteten Stromes, wieder in ihren Anfangszustand zurückgeführt werden kann, von welchem aus sie wiederum elektrische Energie durch Entladung liefern kann usf. Je genauer abgegebene und wieder

zuzuführende Energie einander gleich sind, je vollkommener „umkehrbar“ eine galvanische Zelle arbeitet und auf die Dauer bleibt, dadurch, daß sie sich selbst während dieser Vorgänge nicht ändert, ein um so besserer Akkumulator ist sie.

Umkehrbar sind sehr viele galvanischen Elemente. Daß man das DANIELLsche Element als solches sich vorstellen kann, wurde schon erwähnt; auch das Chromsäureelement erscheint, wenn durch ein Diaphragma die Zinklösung von der Chromsäure getrennt wäre, und in diese eine Platinelektrode tauchte, theoretisch als umkehrbar. Denn bei Stromzufuhr würde, wenn man das Zink zur Kathode, das Platin zur Anode machte, vom Strome dort Zink niedergeschlagen, hier Chromisulfat zu Chromsäure oxydiert werden können. Derartige Rückwandlungen sind nun zwar denkbar, aber in glatter, störungsfreier Form darum noch lange nicht zu verwirklichen. Insbesondere ist es nicht möglich, zwei leitend miteinander verbundene, etwa durch ein Tondiaphragma geschiedene Flüssigkeiten dauernd voneinander getrennt zu halten. Vermischen sich diese aber von selbst, so ist es unter keinen Umständen mehr möglich, ein Element durch Zufuhr der ihm entnommenen elektrischen Energie wieder ganz in den alten Zustand zurückzuführen.

Daher können solche Elemente, welche zwar theoretisch vollkommen umkehrbar sind, aber zweierlei Elektrolyte enthalten, niemals auch praktisch sich auf die Dauer als umkehrbar betätigen. Es ist vielmehr die erste an einen Akkumulator zu stellende Bedingung, daß er nur e i n e n Elektrolyten enthalte. Damit scheiden alle Elemente vom Typus des DANIELLschen sowie solche mit flüssigen Depolarisatoren als Sekundär-Elemente aus, und es bleiben hierfür nur solche übrig, welche Metalle als Lösungselektroden und feste Depolarisatoren an der positiven Elektrode enthalten.

b) Der Kupfer-Zinksammler.

In dieser Hinsicht könnte zunächst das Lalande-Element wohl auch als Akkumulator in Frage kommen, wenn bei der Ladung das während der Entladung gelöste Zink bzw. reduzierte Kupfer wieder niedergeschlagen, bzw. oxydiert werden könnten. In der Tat hat man sich auch außerordentlich bemüht, nach dieser Richtung den „alkalischen Kupfer-Zink-Akkumulator“ technisch lebensfähig zu machen,[1]) doch sind diese Versuche als gescheitert anzusehen. Die Gründe hierfür liegen darin, daß man beim Laden einerseits das Kupfer nur zu dem in Alkali praktisch unlöslichen Oxydul oxydieren darf, tatsächlich aber die Bildung kleiner Mengen von Kupferoxyd nicht auszuschließen ist. Diese führen Kupfer in Lösung, welches, an die Zinkelektrode gelangend, sich hier niederschlägt und deren Auflösung unter Wasserstoffentwicklung (vgl. S. 192) herbeiführt. Andererseits kann der Strom aus einer Zinklösung in Alkali niemals alles darin enthaltene Zink mit guter Stromausbeute abscheiden. Je ärmer die Lösung an Zink wird, um so mehr liefert die Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff. Man darf daher nicht von reiner, sondern von bereits Zinkoxyd enthaltender Alkalilauge als Elektrolyten ausgehen; aber auch dann ist die Stromausbeute an Zink keine quantitative, und es wird zur Niederschlagung einer gewissen Zinkmenge wegen der gleichzeitigen H_2-Entwicklung mehr Strom gebraucht, als bei ihrer Auflösung gewonnen wurde, d. h. der Akkumulator hat einen zu geringen Nutzeffekt. Aber dieser wäre noch in Kauf zu nehmen, wenn nicht der Niederschlag des Zinks sehr unregelmäßig erfolgte. Bei der Entladung sinkt mit Zink angereicherte Lösung nach unten, und es geht Zink namentlich da, wo der Gegendruck der Zinkionen am kleinsten ist, also an den oberen Teilen der Elektrode in Lösung, während es gerade an den unteren Teilen bei der Ladung abgeschieden wird.

---

[1]) Zahlreiche Patente, insbesondere von ENTZ, PHILIPPS, WADDELL, meist 1892—1894.

Man hat daher durch Erwärmung von unten her oder durch mechanische Bewegung der Lösung während der Ladung diese Entmischung aufzuheben gesucht, aber auch mit dieser großen Unbequemlichkeit nur einen teilweisen Erfolg erzielt. Die Störungen erwiesen sich als zu große, um das Element bei zahlreichen Entladungen und Wiederladungen lebensfähig zu erhalten.

Diese Erfahrung zeigt, daß die elektrochemischen Vorgänge in einem guten Akkumulator, wenn irgend möglich, gar keine löslichen Stoffe in den Elektrolyten entsenden sollen, sondern daß die Umwandlungsprodukte der stromliefernden, der aktiven Masse der Elektroden, womöglich in den Elektroden verbleiben sollen. Ist dies nicht ganz zu erreichen, so soll doch möglichst wenig Substanz von den Elektroden in Lösung gehen, und die löslichen Bestandteile einer Elektrode sollen die andere nicht beeinflussen.

c) Der Bleisammler.

Ein Akkumulator, in welchem diese letzteren Bedingungen verwirklicht sind, und der hohe technische Bedeutung erlangt hat, ist der Bleisammler.[1])

α) Theorie des Bleisammlers.

In diesem Element stehen als negative Elektroden Platten, welche auf einem massiven Gerüst aus Blei eine Schicht feinverteilten schwammigen Bleis tragen. Ihnen gegenüber als positive Elektroden benutzt man Platten, bei welchen auf einem Bleigerüst eine poröse Schicht von Bleisuperoxyd angebracht ist. Wie derartige Elektroden hergestellt werden, soll weiter unten dargetan werden. Als Elektrolyt, in welchen sie eintauchen, dient Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,14 bis 1,17, d. h. etwa 4- bis 5-n-H_2SO_4.

Die stromliefernden Vorgänge in einem so hergerichteten Bleisammler sind die folgenden: An der negativen Elektrode folgt das fein verteilte Blei sehr leicht seiner Neigung, $Pb^{\cdot\cdot}$ zu liefern. Dies trifft im Elektrolyten mit SO_4'' zusammen, mit dem es in das Gleichgewicht zu undissoziiertem Bleisulfat tritt: $Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows PbSO_4$. Da nun aber das Bleisulfat ein sehr schwer lösliches Salz ist, kann auch nur eine sehr geringe Konzentration von $Pb^{\cdot\cdot}$ in der Lösung vorhanden bleiben. Der allergrößte Teil des entstandenen $Pb^{\cdot\cdot}$ wird alsbald in Gestalt von festem Bleisulfat auf und zwischen dem noch unangegriffenen Blei niedergeschlagen. Die negative Elektrode verwandelt so ihren Bleischwamm bei der Entladung allmählich in festes Bleisulfat.

An der positiven Platte geht, ähnlich wie es oben (S. 218) für Mangansuperoxyd dargetan wurde, Bleisuperoxyd so lange in die Lösung, bis hier der Betrag des Löslichkeitsproduktes $c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^4 = \text{konst.}$ erreicht ist. Wenn auch in Wasser Bleisuperoxyd kaum merklich löslich ist, so können doch durch die sehr erhebliche Verminderung von $c_{OH'}$ in der Akkumulatorensäure nicht unbeträchtliche Mengen von vierwertigem Blei in diese übergehen.

Da sie hier mit SO_4'' zusammentreffen, so werden sie auch mit diesen und dem zugehörigen undissoziiertem Salz in das Gleichgewicht treten:

---

[1]) K. Elbs, Die Akkumulatoren, 4. Aufl., Leipzig 1908, bei Joh. Ambr. Barth. C. Heim, Die Akkumulatoren für stationäre elektrische Anlagen, 3. Aufl., Leipzig 1899, bei O. Leiner. E. Sieg, Die Akkumulatoren, Handb. d. Elektrotechnik III, 2, Leipzig 1901, bei Hirzel. J. Zacharias, Akkumulatoren, Anfertigung, Verwendung uud Betrieb, 2. Aufl., Jena 1901, bei Gostenoble. F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators, Halle 1901, bei W. Knapp. L. Lucas, Die Akkumulatoren und galvanischen Elemente, Theorie, Konstruktion und Anwendung. 2. Aufl., Leipzig 1917, bei M. Jänecke. Sehr umfassend ist das treffliche Werk von Jumeau, Les Accumulateurs électriques, 2. Aufl., Paris 1907, bei H. Dunod und E. Pinat.

$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO_4'' \rightleftarrows Pb(SO_4)_2$. Das Plumbisulfat haben K. ELBS und F. FISCHER [1]) durch Elektrolyse kalter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 bis 1,8 an Bleianoden dargestellt. In Berührung mit verdünnterer Schwefelsäure unterliegt dieses Salz in erheblichem Maße der vom Wasser bewirkten Spaltung in freie Säure und Basis, der Hydrolyse: $Pb(SO_4)_2 + 4\,H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2\,H_2SO_4$, d.h. es scheidet Bleisuperoxyd ab, bis die Lösung nach ihrer $H^{\cdot}$-Konzentration damit gesättigt ist.

Ebensogut wie man sagt, Bleisuperoxyd geht so weit in Lösung, als es die herrschende Schwefelsäurekonzentration erlaubt, könnte man also auch die Auffassung aussprechen, daß Bleisuperoxyd sich in Schwefelsäure zu Plumbisulfat löst, und dessen Konzentration dabei steigt, soweit es die Säurekonzentration bzw. die hydrolytische Wirkung des Wassers erlaubt. Worauf es ankommt, ist allein der Umstand, daß das Bleisuperoxyd mit der es berührenden Schwefelsäure sich ins Gleichgewicht setzt und diese dadurch eine gewisse Konzentration von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ aufnimmt. In der Tat findet man in arbeitender Akkumulatorensäure stets kleine Mengen einer aus zugefügtem Jodkalium Jod abscheidenden Substanz, welche höchstwahrscheinlich aus dem gelösten Plumbisalz besteht. [2])

Die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ haben die Neigung, unter Abgabe zweier positiven Ladungen in $Pb^{\cdot\cdot}$ überzugehen, und folgen diesem Streben, sobald jene Ladungen in einen äußeren Schließungskreis abfließen können, die Entladung also von statten geht. Dadurch entstehen wieder $Pb^{\cdot\cdot}$ und geben mit SO_4'' ebenfalls $PbSO_4$, welches, ähnlich wie an der negativen Elektrode, sich auch hier alsbald in den Poren des Bleisuperoxyds niederschlägt. Die zweite SO_4-Gruppe des Plumbisulfats bleibt als SO_4'' in der Lösung und ersetzt hier das von dem an der Kathode entstandenen $Pb^{\cdot\cdot}$ beschlagnahmte SO_4''. Da die beiden SO_4'' des Plumbisulfats auf dem Wege der Neutralisation von Schwefelsäure durch Bleisuperoxyd in das Bleisulfat gelangen, wird während der Entladung des Akkumulators Schwefelsäure aus dem Elektrolyten von der aktiven Masse der Elektroden gebunden.

Die eben geschilderten Entladungsvorgänge können durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

negative Elektrode	positive Elektrode
$\underline{Pb}$	$\underline{PbO_2} + \underline{2\,H_2SO_4} \rightleftarrows Pb(SO_4)_2 + \underline{2\,H_2O}$
$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
	$2\,SO_4'' + Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$
$\leftarrow \quad \downarrow$	$\downarrow \quad \rightarrow$
$2\,\ominus + Pb^{\cdot\cdot} + - - -$	$- - - + Pb^{\cdot\cdot} + 2\,\oplus$
$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$
$\underline{PbSO_4}$	$\underline{PbSO_4}$

Wird der Akkumulator, nachdem infolge von Stromabgabe eine gewisse Menge Bleisulfat in seinen Elektroden niedergeschlagen ist, wieder geladen, d. h. ihm in der Richtung, welche der des Entladestroms entgegengesetzt ist, Strom zugeführt, also sein positiver Pol mit dem positiven einer geeigneten Stromquelle von höherer EMK verbunden, und sein negativer mit deren negativem, so tritt die Umkehrung jener Vorgänge ein.

---

[1]) Z. Elektroch. 7, 343 (1900).

[2]) K. ELBS und F. W. RIXON, Z. Elektroch. 9, 267 (1903). Diese Forscher fanden, daß durch Hydrolyse von $Pb(SO_4)_2$ frisch hergestelltes Bleisuperoxyd an Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,140 bei 20° 0,6 g $Pb(SO_4)_2$ auf 1 Liter der Lösung abgibt. Andererseits konnten F. DOLEZALEK und K. FINCKH (Z. anorg. Ch. 51, 320 [1906], s. auch 50, 82 [1906]) bei 22° kein Plumbisalz mehr analytisch in Lösung nachweisen, wenn sie Plumbisulfat oder fein verteiltes Bleisuperoxyd mit Schwefelsäure behandelten, deren spez. Gew. unter 1,53 lag. Die endgültige Klärung der Sachlage steht noch aus.

An und in der negativen Elektrode befindet sich eine gesättigte, wenn auch sehr verdünnte Bleisulfatlösung. Ihre Kationen werden entladen zu metallischem Blei, und aus dem in der Elektrode äußerst fein verteilten Niederschlage von Bleisulfat sättigt sich die Lösung immer sofort wieder mit diesem Salze. Die frei werdenden SO_4'' wandern mit dem am Blei eintretenden negativen Strome nach der Superoxydelektrode zu.

An dieser führt der Strom die aus dem Bleisulfat stammenden $Pb^{\cdot\cdot}$ in $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ über. Die Konzentration des vierwertigen Bleis wird in der Umgebung der Anode so lange wachsen, bis die hier vorhandene Säure mit Bleidisulfat gesättigt ist. Würde sie darüber hinaus steigen, so enthielte die Säure mehr Bleidisulfat als mit ihrem Wassergehalt verträglich wäre; es müßte also zerfallen unter Abscheidung von Bleisuperoxyd. Der ladende Strom wird also an der Anode, sobald er hier die Lösung mit $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ gesättigt hat, Bleisuperoxyd niedergeschlagen. Aus dem vorher vorhandenen Bleisulfat bleibt aber SO_4'' in der Lösung. Beim Entstehen von $Pb(OH)_4$ bzw. PbO_2 werden $4\,H^{\cdot}$ des Wassers von ihren OH' verlassen, sie geben mit jenem sowie dem von der Kathode zuwandernden SO_4'' Schwefelsäure, und damit ist der vor der Entladung im Sammler vorhandene Zustand vollkommen wieder hergestellt: An der negativen Elektrode ist das Blei, an der positiven das Bleisuperoxyd zurückgebildet, und die beiden dem Elektrolyten vorher auf je ein verschwindendes Pb und PbO_2 entzogenen Molekeln Schwefelsäure hat er wiedererhalten.

Die Vorgänge bei der Ladung können durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

negative Elektrode — positive Elektrode

$$\begin{array}{ccc}
\underline{PbSO_4} & & \underline{PbOS_4} \\
\rightarrow\ \downarrow\uparrow & & \uparrow\downarrow\ \leftarrow \\
2\ominus + Pb^{\cdot\cdot} + \cdots & & + Pb^{\cdot\cdot} + 2\oplus \\
\downarrow & 2\,SO_4'' & \downarrow \\
 & & + Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \\
\downarrow & & \downarrow\uparrow \\
\underline{Pb} & & Pb(SO_4)_2 + \underline{2\,H_2O} \rightleftarrows \underline{PbO_2} + \underline{2\,H_2SO_4}
\end{array}$$

Die hier wiedergegebene Auffassung,[1]) welche sich sehr nahe an die von Le Blanc[2]) aufgestellte anlehnt, entspricht dem gesamten tatsächlichen Verhalten des Bleisammlers.

Man kann die Summe aller hier erörterten chemischen Einzelvorgänge zusammenfassen in die Gleichung:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \underset{\text{Ladung}}{\overset{\text{Entladung}}{\rightleftarrows}} 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O + 2\oplus + 2\ominus.$$

Dieser Prozeß liefert im Akkumulator, welcher mit Schwefelsäure von spezifischem Gewicht 1,17 beschickt ist, eine Spannung von 2,0 Volt.

Den während des Fortschreitens der Entladung stetig steigenden Verbrauch an Schwefelsäure und ebenso die dauernde Rückbildung von Schwefelsäure während der Ladung kann man mit einem empfindlichen Aräometer leicht verfolgen. Demgemäß kann ein solches Instrument auch zur Feststellung des jeweiligen Zustandes

---

[1]) Andere Auffassungen s. C. Liebenow, Z. Elektroch. **2**, 420 u. 653 (1895); W. Löb, ebenda **2**, 495 (1895). Vgl. auch die Diskussion zwischen K. Elbs und W. Nernst, Z. Elektroch. **3**, 70 (1896); sowie ebenda **6**, 46 u. ff. (1899).

[2]) Lehrbuch der Elektroch., 1. Aufl. (1896); vgl. auch Z. Elektroch. **6**, 48 (1899) und W. Ostwald, ebenda, S. 51.

einer Batterie, des Grades ihrer Entladung oder Ladung, dienen, sofern man nur durch Ersatz des verdampften Wassers das spezifische Gewicht des Elektrolyten im Zustande der Ruhe nach völliger Ladung gut konstant erhält.

Auch die Tatsache, daß auf den Elektroden während der Entladung Bleisulfat entsteht und bei der Ladung verschwindet, und zwar auf beiden Elektroden in gleichem und dem der abgegebenen oder aufgenommenen Strommenge entsprechenden Maße, ist durch Analyse erhärtet.[1])

Die Wärmetönung des Vorganges $Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$ läßt sich, wenigstens mittelbar, bestimmen. Da ferner die Erfahrung gelehrt hat, daß bei Beschickung mit 0,7-n-H_2SO_4 die EMK des Bleisammlers von der Temperatur unabhängig ist, so muß sich diese nach der THOMSONschen Regel aus jener Wärmetönung berechnen lassen. Deren Betrag ist für 0,7-n-H_2SO_4 im Mittel zu 86700 cal zu setzen,[2]) daraus berechnet sich die EMK zu 1,88 Volt, während sie für die erwähnte Säurekonzentration zu 1,89 bis 1,90 Volt gefunden ist. Diese Uebereinstimmung bestätigt, daß in der Tat der Vorgang, dessen Wärmetönung hier in Betracht gezogen wurde, sich im Bleisammler abspielt.

Da bei der elektromotorischen Betätigung des Bleisammlers die Konzentration des Elektrolyten herabgeht, wirkt neben der chemischen auch osmotische Energie, der osmotische Druck der gelösten Schwefelsäure, am Zustandekommen der EMK des Elementes in gewissem Grade mit. Die Entladung eines galvanischen Elementes wirkt stets auf eine Abnahme seiner EMK hin; dieser entspricht also auch die Abnahme der Konzentration der Schwefelsäure. Umgekehrt wird deren willkürliche Erhöhung ein Anwachsen der EMK des Bleisammlers zur Folge haben. Das trifft auch zu. In welchem Maße dies der Fall ist, lehren folgende Messungen[3]):

Spez. Gew.	1,050	1,150	1,200	1,300	1,400
% H_2SO_4	7,37	20,91	27,32	39,19	50,11
EMK in Volt	1,906	2,010	2,051	2,142	2,233

Es ist auch möglich, den Einfluß einer gegebenen Konzentrationsänderung der Schwefelsäure auf die EMK des Bleisammlers quantitativ vorauszubestimmen. Hierzu kann folgende Ueberlegung dienen: Denken wir uns zwei solche Sammler, deren einer (I) mit konzentrierterer, deren anderer (II) mit verdünnterer Schwefelsäure beschickt ist, gegeneinander geschaltet und durch einen äußeren Widerstand geschlossen, so wird das System

$$\overset{-}{Pb} \mid \overset{I}{H_2SO_4 \text{ konzentrierter}} \mid PbO_2 \mid PbO_2 \mid \overset{II}{H_2SO_4 \text{ verdünnter}} \mid \overset{+}{Pb},$$

da die EMK von I größer ist als von II, einen Strom veranlassen, welcher II lädt, indem sich I entlädt. Daher wird, wenn 2 F den Stromkreis durchfließen, in I 1 Pb und 1 PbO_2 verschwinden und in 2 $PbSO_4$ übergehen, während in II aus 2 $PbSO_4$ 1 Pb und 1 PbO_2 entstehen; eine chemische Aenderung im Gesamtsysteme findet also nicht statt. Dagegen treten Konzentrationsänderungen auf, indem in I 2 Mol H_2SO_4 verschwinden und 2 Mol H_2O freiwerden, in II aber 2 Mol H_2SO_4 entstehen und 2 Mol H_2O verschwinden. Diese Wirkungen sind also so, als wenn für 1 F 1 Mol H_2SO_4 von I nach II und 1 Mol H_2O in entgegengesetzter Richtung hinübergetrieben würde. In diesen rein osmotischen Vorgängen liegt die Quelle der EMK des gedachten Systems.

---

[1]) J. H. GLADSTONE und W. HIBBERT, E. T. Z. 1892, 436; Chem. News **65**, 309 (1892); W. KOHLRAUSCH und C. HEINE, E. T. Z. 1889, 327; M. MUGDAN, Z. Elektroch. **6**, 309 (1899).

[2]) F. STREINTZ, Ann. Phys. [3] **46**, 499 (1892); TSCHELTZOW, Compt. rend. **100**, 1458 (1885); vgl. F. DOLEZALEK, Theorie des Bleiakkumulators, S. 14—16.

[3]) F. DOLEZALEK, Theorie des Bleiakkumulators, S. 29.

Sei der Betrag dieser EMK $= \pi$, so ist die bei Durchgang von 1 F zu gewinnende elektrische Arbeit πF, diese ist gleich A, der Arbeit, welche unser System zu leisten vermag. Sie setzt sich zusammen aus der osmotischen Arbeit A_1, die beim Verschwinden von 1 Mol H_2SO_4 aus I zu gewinnen ist, vermindert um die Arbeit A_2, die beim Hinzukommen von 1 H_2SO_4 in II aufzuwenden ist, und weiterhin aus Arbeit A_3, die beim Uebergange von 1 Mol H_2O von der verdünnteren Lösung II nach der konzentrierteren I zu gewinnen ist.

Es ist also

$$\pi \cdot F = A = A_1 - A_2 + A_3$$

Die Vermischung der Lösung II mit 1 Mol H_2SO_4 kann man auch so vollziehen, daß man 1 Mol H_2SO_4 neben der Lösung II anordnet und durch isotherme Destillation aus II soviel Wasser zu dem Mol H_2SO_4 hinzubringt, daß es auf gleiche Konzentration wie Lösung II gelangt; dann kann es ohne weiteren Arbeitsaufwand zu dieser hinzugefügt werden. Das Wasser der Lösung II habe die Dampfspannung p_2, und es sei soviel von dieser Lösung vorhanden, daß auch trotz des gedachten Destillationsprozesses p_2 konstant bleibt. Kommen in II auf 1 Mol H_2SO_4 n_2 Mol H_2O, so besteht die gedachte Destillationsarbeit darin, daß n_2 *Mol* H_2O vom Drucke p_2 auf den Dampfdruck übergehen, den das zu dem Mol H_2SO_4 hinzudestillierende Wasser in Vermischung mit der Schwefelsäure annimmt. Dieser Druck steigt stetig von 0 bis p_2, er sei in seinen variablen Beträgen mit p bezeichnet. Dem isotherm und reversibel geleiteten Uebergange von 1 Mol H_2O vom Drucke p_2 auf den Druck p entspricht, wie oben (S. 155) abgeleitet, die Arbeit $RT \ln \frac{p_2}{p}$. Wenn n_2 Mol dies tun, während p variiert, so ergibt sich die Gesamtarbeit als die Summe solcher Einzelarbeiten zu

$$A_2' = RT \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p} \cdot dn.$$

Nach der Art, wie wir diese Arbeit sich vollziehen ließen, ist sie gleich, aber entgegengesetzt gerichtet wie A_2; es ist also

$$-A_2 = RT \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p} dn.$$

Nach einer ähnlichen Ueberlegung finden wir, wenn p_1 der Dampfdruck des Wassers in I, n_1 die dort auf 1 H_2SO_4 kommende Zahl von Mol H_2O bezeichnet,

$$-A_1 = RT \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p} dn.$$

Der Betrag von A_3 ist die Arbeit, die beim Uebergange von 1 Mol H_2O von II nach I, also vom Dampfdruck p_2 auf den Dampfdruck p_1 gewonnen wird; sie ist also:

$$A_3 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Dann ist

$$\pi F = RT \left(\ln \frac{p_2}{p_1} + \int_0^{n_2} \ln \frac{p_2}{p} dn - \int_0^{n_1} \ln \frac{p_1}{p} dn \right)$$

$$= RT \left(n_2 \ln p_2 + \ln \frac{p_2}{p_1} - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \, dn \right).$$

Wertet man hier F und R aus und geht zu den dekadischen Logarithmen über, so erhält man ebenso wie bei der Auswertung der NERNSTschen Formel (S. 156)

$$\pi = 0{,}0002\,T\left(n_2 \log p_2 + \log \frac{p_2}{p_1} - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p\, dn\right).$$

Kennt man die EMK eines Akkumulators, dessen Elektrolyt die Dampfspannung p_1 besitzt und auf 1 Mol H_2SO_4 n_1 Mol H_2O enthält, so kann man hiernach die EMK irgendeines anderen Akkumulators berechnen, welcher mit einer Schwefelsäure vom Dampfdruck p_2 und von n_2 Mol H_2O auf 1 H_2SO_4 beschickt ist. Wie gut derartige Berechnungen mit den Beobachtungen übereinstimmen, lehrt folgende Tabelle:

Spez. Gew. der H_2SO_4 bei 15°	% H_2SO_4	n	p in mm Hg	EMK bei 0° in Volt ber.	EMK bei 0° in Volt beob.
1,553	64,5	3	0,431	2,383	2,355
1,420	52,15	5	1,297	2,257	2,252
1,266	35,26	10	2,975		2,103
1,154	21,40	20	4,027	2,000	2,008
1,035	5,16	100	4,540	1,892	1,887

Die an dritter Stelle angeführte Zelle war hierbei diejenige, gegenüber der die Werte von π für jede der anderen Zellen berechnet wurden.

An der Abhängigkeit der EMK des Bleisammlers von der Konzentration der Schwefelsäure sind die Potentiale seiner beiden Elektroden in verschiedenem Grade beteiligt. Nach dem, was oben (S. 218) über das Potential von Superoxydelektroden gesagt wurde, ergibt sich das Potential des Bleisuperoxyds zu

$$\varepsilon_{PbO_2} = +\,0{,}0001\,T \log \frac{k(c_{H^\cdot})^4}{p_{Pb^{\cdot\cdot}}};$$

dieses wird also vor allen Dingen von der Säurekonzentration abhängen. Andererseits ist das Potential der Bleielektrode

$$\varepsilon_{Pb} = -\,0{,}0001\,T \log \frac{P_{Pb}}{p_{Pb^{\cdot\cdot}}}.$$

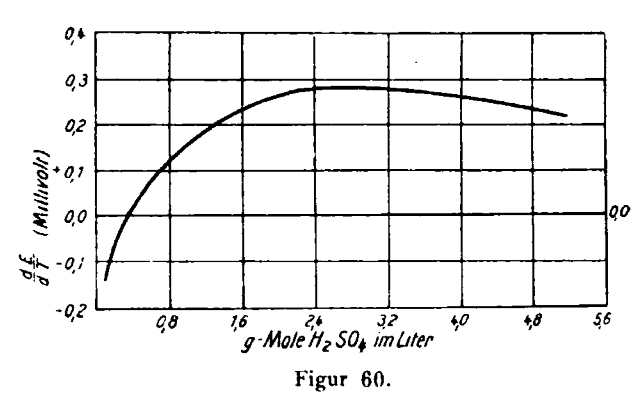
Der Elektrolyt ist dauernd mit $PbSO_4$ gesättigt, es muß also in ihm stets das Löslichkeitsprodukt $c_{Pb^{\cdot\cdot}} \times c_{SO_4''} = L_{PbSO_4}$ konstant, d. h. $c_{Pb^{\cdot\cdot}}$ und somit auch $p_{Pb^{\cdot\cdot}}$ umgekehrt proportional von $c_{SO_4''}$ sein. Da mit zunehmender Konzentration der Schwefelsäure die Dissoziation $HSO_4' \rightleftarrows H^\cdot + SO_4''$ immer mehr zurücktritt, wächst in verdünnterer Säure $c_{SO_4''}$ nur langsam mit steigender Säurekonzentration; demgemäß nimmt auch die Löslichkeit des Bleisulfats in Schwefelsäure zunächst nur wenig ab, wenn die Konzentration der Säure von 0 ab ansteigt, während bei höherer Säurekonzentration das Bleisulfat immer löslicher in Schwefelsäure wird. Aus diesen Gründen kann ε_{Pb} von der Säurekonzentration nur wenig abhängig sein. Die folgenden Messungen[1]) bestätigen dies; bei ihnen wurden ε_{Pb} und ε_{PbO_2} gegenüber Merkurosulfatelektroden gemessen, welche mit der gleichen Schwefelsäure beschickt waren, wie die, in welche die Blei- bzw. Bleisuperoxydelektroden tauchten.

[1]) F. DOLEZALEK, Theorie des Bleiakkumulators, S. 43; Z. Elektroch. 5, 538 (1899).

% H_2SO_4	6,5	10,2	16,5	
$Hg - Pb$	0,96	0,96	0,956	Volt bei 0° C.
$Hg - PbO_2$	0,93	0,95	0,99	

Man wird sich hierbei erinnern, daß auch die Potentiale der Merkurosulfatelektroden sehr wenig von der Konzentration der Schwefelsäure abhängen (S. 180, Fußnote 2).

Neben der Konzentration der Schwefelsäure ist die Temperatur von Einfluß auf die EMK des Bleisammlers. Die genauere Untersuchung dieser Beziehungen hat gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient des Bleisammlers von der Temperatur selbst nicht abhängt, dagegen je nach der Konzentration der Säure veränderlich ist, und zwar in der Art, wie es Fig. 60 veranschaulicht.[1]) Diese lehrt, daß der Temperaturkoeffizient für die gewöhnlichen Konzentrationen der Schwefelsäure nur kleine positive Werte hat, aber für kleinere Konzentrationen durch einen schwach ausgeprägten Höchstwert hindurch auf Null (bei 0,7-n-H_2SO_4) und dann immer rascher auf kleine negative Werte herabgeht.



Figur 60.

Gemäß der Gibbs-Helmholtz schen Gleichung kühlt sich hiernach der Bleisammler bei seiner Entladung ab, wenn seine Schwefelsäure stärker als 0,7-n ist, und erwärmt er sich, wenn er mit schwächerer Säure beschickt ist. Auch diese Forderungen sind, soweit sie experimentell geprüft sind, befriedigend bestätigt worden.

Wenn somit das Verhalten der EMK des Bleisammlers in mannigfacher Hinsicht sich recht genau theoretisch übersehen läßt, so bestätigt dies in letzter Linie immer wieder den Ausgangspunkt unserer Ueberlegungen, daß die oben erläuterten chemischen und osmotischen Vorgänge im Bleisammler sich umkehrbar abspielen. Denn das ist die gemeinsame Voraussetzung sowohl für die Berechnung der Arbeitsgröße beim Wechsel des Druckes eines Gases wie für die Anwendung der Gibbs-Helmholtz schen Gleichung, daß die betrachteten Vorgänge völlig umkehrbar verlaufen oder wenigstens verlaufen können.

Zu dieser Folgerung betreffs seiner im Ruhezustande beobachteten EMK steht scheinbar im Widerspruch das Verhalten der Spannung des Bleisammlers, während seiner Entladung und seiner Ladung. Das Verhalten der Spannung eines arbeitenden Akkumulators verfolgt man gewöhnlich durch Messung der Klemmenspannung mittels des Voltmeters. Diese ist, wie wir oben (S. 8 und 95) sahen, während der Entladung $= E - JW$, während der Ladung $= E + JW$, wo E die EMK des Elementes bzw. die dem ladenden Strome sich entgegenschaltende EMK, J die Entlade- bzw. Ladestromstärke und W den inneren Widerstand des Akkumulators bedeutet. Da ja Bleisuperoxyd gut leitet, und ferner die etwa 25 prozentige Schwefelsäure, wie sie im Akkumulator vorliegt, ebenfalls ein guter Leiter ist, gelingt es, durch Verminderung der Elektrodenentfernung und durch Vergrößerung von deren Oberfläche, den inneren Widerstand (dessen Betrag übrigens während der Entladung ein wenig zunimmt[2]) bei den für größere Stromstärken eingerichteten Zellen auf

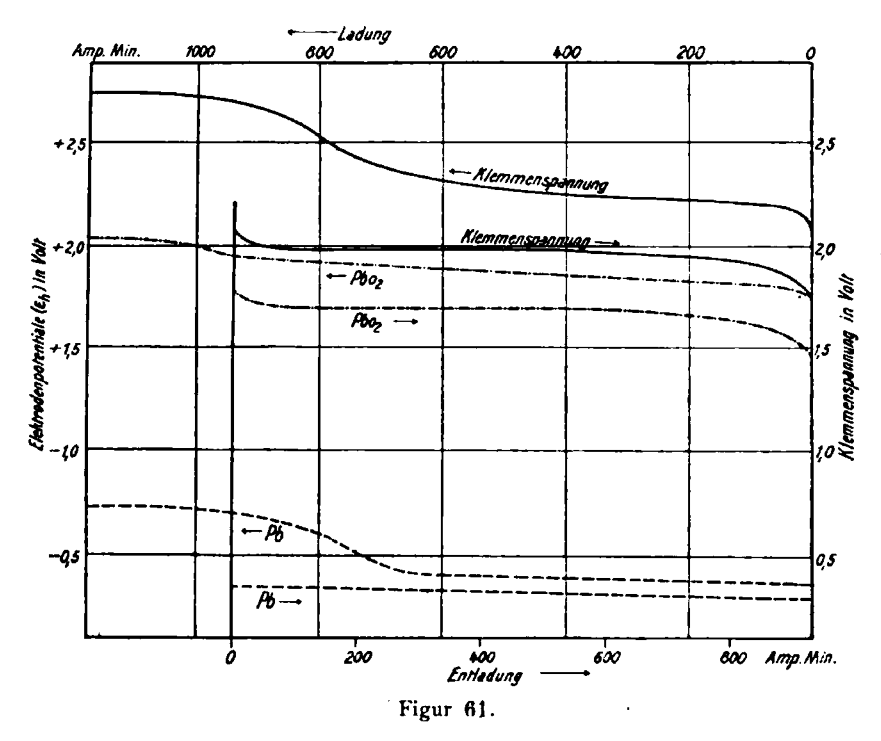
[1]) R. Thibaut, Z. Elektroch. 19, 881 (1913); diese Messungen ersetzen die älteren von F. Dolezalek a. a. O. S. 53; Z. Elektroch. 6, 517 (1900); s. auch F. Streintz, Ann. Phys. [3] 46. 499 (1892).

[2]) E. Haagn, Z. Elektroch. 3, 470 (1897); F. Dolezalek und R. Gahl, ebenda 7, 429 u. 437 (1901).

etwa 0,01 bis 0,0001 Ohm zu vermindern. Es muß daher J sehr groß werden, bevor der Summand JW einen gegenüber E erheblichen Betrag annehmen kann; bei mäßigen Stromstärken wird dieser so gering sein, daß in erster Annäherung die Werte der sich entladenden oder der beim Laden sich entgegenschaltenden EMK mittels der Klemmenspannung gemessen werden können.

Entsprechend den Beziehungen der EMK zur Säurekonzentration und deren Abnahme bei der Entladung, sowie ihrem Wiederanstiege bei der Ladung wird während der Entladung die EMK sinken, und die Gegenspannung während der Ladung steigen.

Entlädt man einen Akkumulator mit konstanter Stromstärke, so verläuft die Klemmenspannung im Sinne der Entladekurven in nachstehender Zeichnung (Fig. 61), in welcher die Spannung als Ordinate, die entnommene Strommenge in Ampereminuten als Abszisse eingetragen sind. Ladet man nach einer be-



Figur 61.

stimmten Stromentnahme den Akkumulator wieder mit derselben Stromstärke, so sollte man nun aus der Umkehrbarkeit des Akkumulators schließen, daß nun die Klemmenspannung sehr angenähert parallel zur Entladekurve zurückverliefe, und die Ladekurve nur um den kleinen Betrag von $2JW$ über jener läge. Tatsächlich verläuft, wenn wir in unserer Zeichnung für die Ladung die Strommenge von rechts nach links zählen, die Spannungskurve derjenigen der Entladung annähernd parallel (Ladekurve in Fig. 61), aber die Entfernung beider ist sehr viel größer, als nach dem inneren Widerstande und der Stromstärke zu erwarten wäre. Letztere betrug bei der Aufnahme der Kurven der Fig. 61 3 Ampere. Um dem Abstand beider Kurven von etwa 0,3 Volt zu entsprechen, müßte $W = 0,05$ Ohm sein, während tatsächlich etwa nur $\frac{1}{4}$ dieses Betrages vorliegt.

Einen tieferen Einblick in diese Erscheinungen erhält man, wenn man das Verhalten jeder der beiden Elektroden bei Entladung und Ladung einzeln verfolgt. Man gelangt dazu, wenn man ihre Spannung gegen Merkurosulfatelektroden (mit 2-n-H_2SO_4 beschickt) mißt, deren Heberrohre am unteren Ende wagerecht umgebogen sind und mit ihrer Mündung dicht an die zu messende Elektrode angelegt

werden.[1]) Die so für Blei- und Bleisuperoxydelektrode bei Entladung und Ladung gefundenen ε_h-Werte sind auch in der Fig. 61 durch die Entlade- und Ladekurven Pb und PbO_2 wiedergegeben.[2]) Man erkennt, wenn man von den letzten Teilen der Ladekurven zunächst absieht, daß für die Bleielektrode die beiden Kurven so wenig gegeneinander verschoben sind, daß man für diese die Vorgänge bei der Ladung sehr nahe als die einfache Umkehrung derer bei der Entladung bezeichnen kann. Anders ist es bei der Superoxydelektrode: die Kurven liegen hier etwa ähnlich weit auseinander wie für die Klemmenspannung, wobei zu beachten ist, daß durch die Art der Messung in dem durch den Abstand der Kurven angezeigten Spannungsunterschied der Summand $2\,JW$ nicht enthalten ist. Es zeigt sich also, daß es in erster Linie die Superoxydelektrode ist, welche den Spannungsverlust bei der Entladung und den Mehraufwand bei der Ladung veranlaßt.

Ihre Erklärung finden auch diese Erscheinungen in den beim Arbeiten des Akkumulators sich einstellenden Konzentrationsänderungen des Elektrolyten. Da diese durch die Elektrodenvorgänge bedingt sind, so treten sie dicht an den Elektroden ein und werden hier noch beeinflußt durch die von den Ueberführungserscheinungen herrührenden weiteren Konzentrationsverschiebungen. Für die Entladung wird das Zusammenwirken dieser Umstände durch folgendes Schema erläutert. Es bezieht sich auf den Durchgang von 96 500 Coulombs, und es werden dabei der Einfachheit wegen als die den Strom transportierenden Ionen der Schwefelsäure $2\,H^{\cdot}$ und SO_4'' angenommen, während dies in Wirklichkeit wesentlich $H^{\cdot}$ und HSO_4' sind; die Ueberführungszahl von SO_4'' ist zu 0,17 angesetzt.

	Bleielektrode	Superoxydelektrode
Chemische Vorgänge	$1\,\frac{Pb^{\cdot\cdot}}{2} + 1\,\frac{SO_4''}{2} + 1\,H^{\cdot}$	$1\,\frac{SO_4''}{2} + 1\,\frac{SO_4''}{2} + 1\,H^{\cdot} + 1\,\frac{PbO_2}{2}$
	$\downarrow$	$\downarrow$
	$1\,\frac{PbSO_4}{2}$	$1\,\frac{PbSO_4}{2} + H_2O$
Konzentrationsänderung	$-1\,\frac{SO_4''}{2}$	$-1\,\frac{SO_4''}{2} - 2\,H^{\cdot}$
Ueberführung	$+0{,}17\,\frac{SO_4''}{2} - 0{,}83\,H^{\cdot}$	$-0{,}17\,\frac{SO_4''}{2} + 0{,}83\,H^{\cdot}$
Gesamte Konzentrationsänderung	$-0{,}83\,\frac{H_2SO_4}{2}$	$-1{,}17\,\frac{H_2SO_4}{2}$.

Die Konzentrationsverminderung ist also, wie es auch die hierauf gerichteten Versuche[3]) erwiesen haben, an beiden Elektroden von ähnlichem Betrage, an der Superoxydelektrode etwas größer und durch das Freiwerden von $1\,H_2O$ noch ver-

[1]) Für annähernde Messungen dieser Art kann man sich als Bezugselektrode eines Kadmiumstäbchens bedienen (C. Liebenow, Z. Elektroch. **8**, 616 [1902]), welches man in die Akkumulatorensäure taucht; durch einen Spannungsmesser von mindestens 100 Ohm Widerstand bestimmt man dann die Klemmenspannung zwischen dem Kadmium und der einen oder anderen der arbeitenden Elektroden. Am Schlusse der Entladung kann man bei solchen Messungen auch finden, welche von den Elektroden den den Schluß der Entladung bezeichnenden raschen Spannungsabfall erfährt, welche also durch ihre Kapazität diejenige des ganzen Akkumulators bestimmt.

[2]) Die für diese Zeichnung benutzten Messungen verdanke ich Herrn Prof. Dr. Lottermoser; ähnliche Messungen gegenüber Zinkelektroden wurden schon vor längerer Zeit, z. B. von F. Streintz (Ann. Phys. [3] **11**, 344 [1889]) ausgeführt.

[3]) W. Kohlrausch und C. Heine, E. T. Z. 1889, 327.

stärkt. In gleicher Weise verteilt sich bei der Ladung die Konzentrationszunahme an beiden Elektroden.

Die die beiden Elektroden bedeckenden aktiven Massen sind porös. An und vor allem in ihnen finden während des Arbeitens des Akkumulators die eben erörterten Konzentrationsänderungen statt und veranlassen ein Konzentrationsgefälle zwischen der Lösung an den Elektroden und dem übrigen Elektrolyten. Von diesem getrieben, diffundiert während der Entladung Schwefelsäure nach den Elektroden hin, während der Ladung von ihnen weg. Da aber die Diffusionsvorgänge, zumal durch den kleinen Porenquerschnitt in das Innere der Massen hinein, sich nur langsam vollziehen, bleibt während der Entladung die Konzentration der Säure unmittelbar an den Elektroden stets erheblich unter, während der Ladung stets beträchtlich über der im äußeren Elektrolyten vom Aräometer angezeigten. Das Potential der Bleielektrode wird, wie wir sahen, von Aenderungen der Konzentration der Schwefelsäure nur sehr wenig beeinflußt, das der Superoxydelektrode hingegen ist sehr empfindlich gegen solche. Dieses Potential muß also während der Entladung erheblich tiefer, während der Ladung höher liegen, als es der im äußeren Elektrolyten herrschenden Schwefelsäurekonzentration entspricht. Dies ist, wie die Kurven der Fig. 61 zeigen, tatsächlich der Fall. Bestätigt wird unsere Ueberlegung durch die Tatsache, daß nach Unterbrechung des entladenden oder ladenden Stromes gerade das Superoxydpotential sich zeitlich veränderlich zeigt und anfangs schneller, später langsamer auf den der Säurekonzentration des gesamten Elektrolyten entsprechenden Wert übergeht.

Die Langsamkeit des Diffusionsausgleiches, besonders für die beim Arbeiten des Akkumulators an der Superoxydelektrode eintretenden Konzentrationsänderungen, bedingt es also, daß der Bleisammler beim praktischen Gebrauch sich nicht vollkommen umkehrbar verhält. Der zeitliche Verlauf der Erscheinungen wird aber bei den theoretischen Ueberlegungen über die Umkehrbarkeit von Vorgängen gar nicht berücksichtigt, und es würde auch der Bleisammler, wenn wir den Vorgängen in ihm unbeschränkte Zeit zur Verfügung stellten, ihn mit nahezu unendlich kleiner Stromdichte entlüden und lüden, dem Ideal der vollen Umkehrbarkeit sich sehr weit annähern. Deren Fehlen beim praktischen Betriebe des Sammlers ist also kein Widerspruch gegen die durch sein Verhalten in der Ruhe so gut begründete Annahme seiner Umkehrbarkeit, sondern zeigt nur die Bedingtheiten der praktischen Verwirklichung der Umkehrbarkeit. Wo die Zeit keine Rolle spielt, wie bei allen die EMK der Zelle betreffenden Folgerungen, stimmten die aus der Annahme der Umkehrbarkeit gezogenen Schlüsse mit der Wirklichkeit gut überein; sobald aber die Zeit in Frage kommt, also der Sammler praktisch mit endlichen Stromstärken gebraucht wird, bleiben zwar die Vorgänge im Wesen die gleichen, lassen sich aber in ihren Einzelheiten nicht mehr genau thermodynamisch voraussagen.

Bei den gewöhnlich für den Bleisammler benutzten Stromdichten von 0,005 bis 0,010 Amp./qcm liegt die Klemmenspannung während des größten Teils der Entladung bei 1,94 bis 1,88 Volt, der Ladung bei 2,1 bis 2,2 Volt. Diese Unterschiede werden um so mehr hervortreten, je schneller in einer gegebenen Menge der aktiven Massen Schwefelsäure verbraucht oder erzeugt wird, je höher die Stromdichte ist, mit welcher Entladung oder Ladung vor sich gehen.

Die Strommenge, also die Zahl der Amperestunden, welche ein Bleisammler aufzunehmen und zu liefern vermag, seine K a p a z i t ä t , hängt ab von der Menge der aktiven Masse. Diese braucht auf beiden Elektroden nicht in äquivalenter Menge zur Verfügung zu stehen; es wird dann nur die in der geringeren Menge mit aktiver Masse versehene Elektrodenart die gesamte Kapazität des Akkumulators bestimmen. Insofern auch die Schwefelsäure an den stromliefernden Vorgängen teilnimmt, gehört auch sie zu den aktiven Massen des Bleisammlers. Da sie aber daneben auch die Aufgabe hat, die Leitfähigkeit der Zelle hoch zu halten,

darf ihre Menge nicht weiter herabgehen, als daß auch nach völliger Entladung die Leitfähigkeit keine wesentliche Verminderung erfährt. Da eine Amperestunde, die der Akkumulator liefert, einen Verbrauch von 3,66 g H_2SO_4 zur Folge hat, so würde, wenn etwa auf jede Amperestunde 25 ccm Elektrolyt vorhanden wären und dieser aus 25 prozentiger Säure bestände (spez. Gew. 1,18), am Schluß der Entladung die Säure nur noch 13 prozentig sein. Bei Benutzung solcher Säuren wäre daher 25 ccm auf 1 Amperestunde jedenfalls die zulässige Mindestmenge, und wenn irgend tunlich, wird man sie erheblich steigern, und tut dies auch meistens. Eine weitere, bei den Leichtakkumulatoren tatsächlich vorgenommene, Verminderung der Säuremenge ist nur bei Benutzung einer höheren Anfangskonzentration durchführbar.

Da die elektromotorische Betätigung des Bleis und Bleisuperoxyds ihre Berührung mit Schwefelsäure erfordert, ist nicht deren Gesamtmenge schlechtweg als aktive Masse anzusprechen, sondern ist dies nur soweit, als während der Entladung für sie die genannte Bedingung erfüllt ist.

Da an tieferliegenden Teilen der aktiven Masse während der Entladung schwer eine genügende Nachlieferung der verbrauchten Schwefelsäure erfolgen kann, werden stets nicht unerhebliche Teile des Bleischwammes, vor allem aber des Bleisuperoxyds für die Kapazität außer Betracht bleiben. Je schneller die Schwefelsäure durch hohe Entladestromdichte im Innern der Masse verbraucht wird, um so mehr wird aktive Masse von nachdiffundierender Säure unerreicht bleiben, um so kleiner wird die Kapazität erscheinen.[1]) Daher werden für jeden Akkumulator von den liefernden Firmen verschiedene Kapazitäten für verschiedene Entladezeiten, d. h. also verschiedene Entladestromstärken, angeben. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Für einen Akkumulator mit gepasteter Superoxydelektrode (s. u.) ist z. B.

für die Entladezeit	3	5	7	10	Stunden,
d. h. für die Stromstärke	18	12	9,3	7,5	Ampere,
die Kapazität	54	60	65	75	Amp. Std.

Für einen Akkumulator mit Großoberflächenanoden (s. u.) ist z. B.

für die Entladezeit	1	2	3	Stunden,
d. h. für die Stromstärke	37	22	17	Ampere,
die Kapazität	37	44	52	Amp. Std.

Im allgemeinen kann man sagen, daß ein Bleisammler, sofern einstündige Entladung für ihn zulässig ist, dabei die Hälfte der Kapazität wie bei zehnstündiger Entladung gibt; um eine Type durch eine einzige Zahl zu kennzeichnen, wählt man gewöhnlich die Kapazität bei der mittleren Entladezeit von 5 Stunden.

Im Falle, daß ein Akkumulator bei größerer Stromstärke nicht seine volle Kapazität entfaltet hat, kann er sich „erholen", d. h. nach einiger Ruhe ist wieder Schwefelsäure an die noch unbenutzten inneren Teile der aktiven Masse herandiffundiert, und diese kann nun, zumal mit kleinerer Stromstärke, noch weiter Entladestrom liefern.

Der Akkumulator ist für eine gegebene Stromstärke als völlig entladen anzusehen, wenn er etwa 10 % seiner anfänglichen Entladespannung verloren hat. Dann beginnt die Spannung sehr schnell abzufallen, ein Zeichen, daß aktive Masse nur noch in sehr kleiner Menge an den von der Schwefelsäure genügend bespülten Stellen der Elektroden zur Verfügung steht. Ein, namentlich häufiges, Entladen über diesen Punkt hinaus ist für den Akkumulator bedenklich, weil es für seine gute Wirksamkeit wichtig ist, daß das hauptsächlich in den Oberflächen-

[1]) Vgl. C. Liebenow, Z. Elektroch. **3**, 71 (1896); **4**, 58 (1897). F. Dolezalek, Ann. Phys. [3] **65**, 894 (1898).

schichten der aktiven Massen abgelagerte, nicht leitende Bleisulfat nach allen Richtungen noch von feinen Adern leitender aktiven Masse durchzogen bleibt.

Läßt man einen so weit entladenen Akkumulator längere Zeit in diesem Zustande stehen, so geht allmählich das vorher feinpulverige Bleisulfat in Krusten gröberer Kristalle über, welche nun die noch vorhandene aktive Masse überziehen und von der Schwefelsäure abschließen. In solchen Fällen bietet der Akkumulator bei beginnender Ladung oft einen sehr erheblichen Widerstand, der erst durchbrochen werden muß, ehe normale Ladungsbedingungen eintreten. Man beginnt die Ladung daher stets möglichst bald nach vollendeter Entladung, darf jedenfalls einen Akkumulator nicht zu lange ungeladen stehen lassen.

Würde die Ladung mit einer Stromausbeute von 100 % durchweg verlaufen, so würde es genügen, gerade genau die vorher entnommene Strommenge dem Akkumulator wieder zuzuführen, um ihm diese genau wieder entziehen zu können usf. Obwohl nun allerdings während des weitaus größten Teiles der Ladung diese ganz ohne Nebenreaktionen verläuft, so beginnt doch im letzten Stadium, wenn das Bleisulfat nicht mehr ausreicht, um dauernd genügende $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration an den Elektroden aufrecht zu erhalten, Gasentwicklung an beiden Elektroden einzusetzen, indem jetzt nicht mehr allein Bleisulfat, sondern auch Schwefelsäure elektrolysiert wird. Man muß daher, um das bei der Entladung entstandene Bleisulfat völlig wieder in aktive Masse zu verwandeln, stets etwas mehr Strom dem Akkumulator zuführen, als man ihm entnommen hat. Man rechnet, daß man 90 bis 95 % der beim Laden aufgewendeten Strommenge wiedergewinnt, soviel also der N u t z e f f e k t i n b e z u g a u f S t r o m m e n g e, d. h. Amperestunden beträgt. Der Nutzeffekt in bezug auf die Menge der aktiven Masse beträgt gewöhnlich etwa $^1/_3$ des nach dem Faradayschen Gesetz zu erwartenden Betrages der Strommenge, da die chemischen Umsetzungen sich wesentlich in den Oberflächenschichten der aktiven Massen abspielen, und auch hier, der dauernd guten Leitfähigkeit zuliebe, wie erwähnt, keine vollständige Umwandlung stattfinden darf.

Um im letzten Stadium der Ladung an den Elektroden Wasserstoff und Sauerstoff zu entwickeln, bedarf es noch besonderer Arbeit. Diese ist, wie die an den einzelnen Elektroden aufgenommenen Ladekurven der Fig. 61 in ihren letzten Teilen zeigen, besonders für die Wasserstoffentwicklung ziemlich beträchtlich, während das Auftreten von freiem Sauerstoffe am Superoxyd eine nur kleine Steigerung von dessen Potential veranlaßt. Indem die Gasentwicklung an den Elektroden immer größere Teile des Ladestromes beschäftigt, steigt die Ladespannung schnell an auf 2,5 bis 2,7 Volt, einen Wert, auf dem sie verharren würde, wenn man den gasenden Akkumulator lange weiter lüde.

Vergleicht man die von der Ladekurve und den zugehörigen Koordinaten umgrenzte Fläche mit der von der Entladekurve abgeschlossenen, so ergibt das Verhältnis beider Flächen den N u t z e f f e k t des Akkumulators i n b e z u g a u f S p a n n u n g, bzw., wenn die Abszissen Amperestunden bedeuten, i n b e z u g a u f E n e r g i e. Letzterer Nutzeffekt beträgt bei normalem Betriebe des Akkumulators 75 bis 80 %. Aus dem oben Gesagten erhellt aber, daß eine Steigerung dieses Betrages sowie des Nutzeffekts vom Gewicht der aktiven Massen nur angängig wäre, wenn die die Verluste bedingende Porosität der aktiven Massen wesentlich erhöht werden könnte; damit aber würde, wie vielfache Erfahrungen gezeigt haben, die Festigkeit und Dauerhaftigkeit der aktiven Massen so beeinträchtigt werden, daß eine Steigerung der Porosität unter das zurzeit übliche Maß bisher nicht in Frage kommt.

Für den praktischen Gebrauch des Bleisammlers ist es auch von großer Wichtigkeit, daß man seine Kapazität in möglichst kurzer Zeit durch Entladung ausnutzen bzw. durch Ladung wiederherstellen kann. In ersterer Hinsicht ist man, wie erwähnt, mit Rücksicht auf die Abnahme der Kapazität mit der Ent-

ladezeit nicht unbeschränkt. Auch für die Ladung gilt Aehnliches. Denn diese setzt, um ohne Stromverlust zu verlaufen, an beiden Elektroden in jedem Augenblicke eine $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration voraus, welche die Stromstärke in den Ladevorgängen zu befriedigen vermag. Da aber die Nachlieferung der $Pb^{\cdot\cdot}$ aus dem festen $PbSO_4$ gewiß nicht mit unendlich großer Geschwindigkeit erfolgt, kann diese auch nicht mit jeder Ladestromstärke Schritt halten. Bleibt sie hinter dieser zurück, so ist verfrühter Beginn der Gasentwicklung, also verminderter Nutzeffekt, die Folge, eine Erscheinung, die übrigens auch bei niederer Ladestromstärke eintreten kann, wenn durch zu lange Ruhe das Bleisulfat seine Oberfläche und damit seine Löslichkeit sehr verkleinert hat. Für die Entladung und für die Ladung des Bleisammlers ist man aus diesen Gründen auf Innehaltung von Höchstwerten der Stromstärke angewiesen; dies ist um so mehr der Fall, als, wie wir unten noch sehen werden, auch die Rücksicht auf die Haltbarkeit des Bleisammlers Gleiches verlangt. Ihre Beträge sind vor allem von der Struktur der aktiven Massen abhängig und werden für jede Type empirisch ermittelt.

Außer auf günstigen Nutzeffekt hat man beim Akkumulator darauf zu sehen, daß er eine ihm anvertraute Ladung möglichst lange unverändert behält. Um alle unbeabsichtigten Entladungen durch Neben- und Erdschlüsse zu vermeiden, stellt man ihn gut isoliert auf. Aber auch, wenn dieser Bedingung bestens entsprochen ist, verliert der geladene Akkumulator langsam seine Kapazität, so daß z. B. ein nach voraufgegangener Ladung wochenlang unbenutzt gebliebener Akkumulator vor dem Gebrauch einer neuen Ladung bedarf. Der Grund hierfür liegt darin, daß Bleischwamm von selbst schon aus Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt und dabei in Bleisulfat übergeht, eine negative Platte also dadurch sich selbst entlädt, ohne Strom abzugeben. Dieser bei ganz reinem Blei und ganz reiner Schwefelsäure der üblichen Konzentration freilich praktisch unerhebliche Vorgang kann sehr befördert werden, wenn die Schwefelsäure durch Metalle verunreinigt ist, welche edler als Blei sind, wie Arsen, Kupfer, Gold, Platin (vgl. S. 192), oder durch solche, die zwar ein wenig unedler als Blei sind, aber doch die Entwicklung des Wasserstoffs an sich etwas leichter als das Blei gestatten, wie Nickel, jedenfalls mit solchen Metallen, die bei der Ladung auf der Bleielektrode als Schwammteilchen niedergeschlagen werden. Deshalb darf neue Akkumulatorensäure keine Spur eines Niederschlages mit Schwefelwasserstoff geben und muß zugleich frei von Nickel sein.

Auch die positive Platte vermag sich selbst zu entladen; denn sie entsendet stets kleine Mengen von $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in den Elektrolyten, welche, an das Blei der negativen Platte diffundiert, hier im Sinne der Gleichung

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO_4'' + Pb \rightarrow 2\,Pb^{\cdot\cdot} + 2\,SO_4''$$

verbraucht werden und so eine dauernde Nachlieferung, also Verbrauch von Bleisuperoxyd an der Anode, bedingen. Ganz ähnlich ist folgender, im ruhenden Akkumulator die Kapazität der positiven Platte vermindernde Vorgang: Diese enthält stets metallisches Blei als Kern. Es kann nun nicht fehlen, daß dieses neben Bleisuperoxyd stellenweise gegen Schwefelsäure bloßliegt. Dann handelt es sich an solchen Stellen um in sich kurz geschlossene kleine Akkumulatoren, in welchen beide Teile in Bleisulfat übergehen. So vergrößert sich freilich die für spätere Ladungen in Betracht kommende aktive Masse der positiven Platte, aber zunächst vermindert sich die für die Stromabgabe des Akkumulators maßgebende Menge von Bleisuperoxyd. Dieser Prozeß wird durch einen kleinen Gehalt der Schwefelsäure an Salpetersäure oder an Salzsäure befördert, deshalb dürfen auch diese nicht anwesend sein. Wenn also Selbstentladungen des Bleisammlers nie ganz ausbleiben, so liegt dies daran, daß die Forderung, nach welcher die beiden aktiven Massen im Elektrolyten sich nicht von selbst lösen sollen, auch für

reinste Schwefelsäure doch nur annähernd erfüllt ist; sie ist es um so weniger, je mehr die Konzentration der Schwefelsäure die üblichen Beträge überschreitet; bei einer Säure vom spezifischen Gewicht 1,30, d. h. etwa 40% H_2SO_4, ist die Selbstentladung schon recht beträchtlich.

Bezüglich der Reinheit der Akkumulatorensäure wird neben den schon erwähnten Forderungen noch verlangt, daß sie niemals so viel Eisen enthalten darf, daß dieses Metall durch Ammoniak nachweisbar wäre, d. h. nicht über 0,008% Eisen.[1]) Bei Anwesenheit von Eisen im Elektrolyten wird nämlich bei der Ladung an der Anode Strom zur Bildung von $Fe^{\cdots}$ aus $Fe^{\cdot\cdot}$, an der Kathode zum umgekehrten Vorgange verbraucht. Da diese sich gegenseitig rückgängig machenden Vorgänge unausgesetzt stattfinden, können schon kleine, über dem angegebenen Mindestmaß liegende Eisenmengen so viel Strom von der Bildung von Pb und PbO_2 ablenken, daß diese Stromverluste sehr merklich werden. Aehnlich liegt es mit anderen, in mehreren Oxydationsstufen auftretenden Metallen, wie z. B. Mangan.[2])

Eine teilweise Selbstentladung der Platten kann endlich auch eintreten, wenn sie mit ihrem unteren Teil in konzentriertere Schwefelsäure tauchen als mit ihrem oberen. In diesem Falle stellt ja jede Elektrode eine in sich kurz geschlossene Konzentrationskette vor, durch deren Entladung etwa eine Superoxydplatte in ihrem unteren Teile in $PbSO_4$ überginge, während am oberen Ende etwa vorhandenes $PbSO_4$ in $Pb(SO_4)_2$ bzw. PbO_2 überginge; durch solche Vorgänge würde die Verteilung der aktiven Masse über die Elektrode ungleichförmig. Da nun bei der Ladung eines Akkumulators schwere Lösung an den Platten nach unten sinkt, und bei der Entladung leichte Lösung nach oben steigt, kann eine Entmischung der gedachten Art im Laufe des Gebrauches des Akkumulators eintreten. Man begegnet diesem Uebelstande dadurch, daß man von Zeit zu Zeit eine Batterie kräftig überladet. Die starke Gasentwicklung mischt dann den Elektrolyten gründlich durch.

Auf der anderen Seite hat dieses Verfahren den Zweck, die bei langem Gebrauch des Akkumulators leicht in der aktiven Masse etwa zurückgebliebenen kleinen Mengen von Bleisulfat zu beseitigen, deren allmähliche Anhäufung dazu führen könnte, daß schwer angreifbares Bleisulfat im Innern der Platte aktive Masse abschließt, die Kapazität solcher „sulfatierten" Platten also vermindert ist. Diese Wirkung der Ueberladung wird durch Einschalten mehrerer etwa einstündiger Ruhepausen noch verstärkt.

β) Technische Herstellung des Bleisammlers.

Einen Bleisammler hat zuerst der Franzose Gaston Planté[3]) hergestellt. Als Ergebnis langer, mühevoller Arbeiten zeigte er, daß zwei einander gegenüber in verdünnte Schwefelsäure eintauchende Bleibleche durch einen häufig in seiner Richtung wechselnden und zwischendurch zeitweise ausgeschalteten elektrischen Strom sich allmählich mit einer reichlichen Schicht schwammigen bzw. leicht in Bleisuperoxyd übergehenden Bleis überziehen ließen und dann gestatteten, größere Elektrizitätsmengen auf ihnen aufzuspeichern. Bei diesem Verfahren wird das Bleiblech, welches die Anode bildet, zunächst mit einer dünnen Schicht von Bleisuperoxyd überzogen, dessen Entstehung aber bald nur noch sehr langsam fortschreitet, da es als ein nur wenig poröser und zudem leitender Ueberzug das Blei umkleidet und den Zutritt von Schwefelsäure zu ihm sehr erschwert. Wird dann durch Wendung des Stromes, während inzwischen das andere Bleiblech einen Superoxydüberzug erhält, das PbO_2 des ersten zu Blei reduziert, so ist

[1]) K. Elbs, Z. Elektroch. **7**, 261 (1900).
[2]) G. v. Knorre, Z. Elektroch. **3**, 362 (1896).
[3]) Compt. rend. **49**, 402 (1859); **50**, 640 (1860); **66**, 1255 (1869).

die Oberfläche ein wenig gelockert und kann, wieder vom positiven Strome getroffen, nunmehr bis zum Eintritt eines dichtanschließenden Ueberzuges etwas mehr Bleisuperoxyd bilden als vorher. Diese Vorgänge werden sehr wirksam unterstützt, wenn man nach Stromunterbrechung dem Bleisuperoxyd immer Zeit läßt, mit der Bleiunterlage und der Schwefelsäure, die seine Poren durchdringt, Bleisulfat zu bilden. Man kann diese Behandlung so lange fortsetzen, bis schließlich die Auflockerung beider Bleibleche so weit fortgeschritten ist, daß sie die für eine erhebliche Kapazität genügende Menge aktiver Masse, d. h. leicht und schnell reagierenden Bleis bzw. Bleisuperoxyds oder Bleisulfates besitzen. Die Zeit (um 1860), in der diese Beobachtungen zuerst gemacht wurden, war für die Erkennung ihrer großen technischen Bedeutung noch nicht reif. Als aber nach der Erfindung der Kohlenfadenlampe die elektrische Beleuchtung ihre Entwicklung begann, brachte PLANTÉ (1879) seine Untersuchungen über die Möglichkeit der Elektrizitätsaufspeicherung im Bleisammler wieder in Erinnerung[1]) und regte dadurch zur technischen Herstellung von Akkumulatoren an.

Der Weg, den er dazu eingeschlagen hatte, war aber viel zu zeitraubend, um technisch ohne weiteres gangbar zu sein. Zu einem auch technisch wertvollen Verfahren gelangte man erst, als einerseits FAURE,[2]) andererseits VOLCKMAR[3]) zu etwa gleicher Zeit die Herstellung der gepasteten Masseplatte erfanden. Das hierdurch gegebene Verfahren beruht darauf, daß ein Gemenge von Bleioxyd oder Mennige mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 bis 1,2 (FAURE) oder ein solches von feinem Bleistaub und Schwefelsäure (VOLCKMAR) unter Bildung von Bleisulfat zu einem Zement erhärtet. Wird dieser auf einer zu seiner Festhaltung geeignet gestalteten, gerieften oder mit Gitterwerk versehenen massiven Bleiplatte erzeugt, und werden solche Platten in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 bis 1,2 einander gegenübergehängt und einem elektrolysierenden Strome ausgesetzt, so wird auf der vom negativen Strome getroffenen das Bleisulfat zu Bleischwamm, auf der entgegengesetzten zu Bleisuperoxyd geladen.

Auf dieser Grundlage hat sich eine mächtige Industrie entfaltet: im Jahre 1910 wurde die von ihr jährlich in den deutschen Fabriken gebrauchte Bleimenge auf 15 000 bis 20 000 Tonnen, in den gesamten Kulturländern auf 70 000 Tonnen und der Umsatz an Bleiakkumulatoren auf 60 Millionen Mark geschätzt. Nachdem anfangs der gepastete Bleisammler das Haupterzeugnis dieser Industrie bildete, zeigte sich schon bald durch die Bemühungen der Gebrüder TUDOR und der Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft in Hagen in Westfalen, daß auch das PLANTÉsche Verfahren, zunächst für die positiven Platten, zu hoher technischer Bedeutung entwickelt werden kann. Die mit Planté-Positiven und gepasteten Negativen versehenen Zellen haben seit Ende der 90er Jahre eine immer stärker zunehmende Bedeutung erlangt und umfassen zurzeit etwa 75% aller neu hergestellten Fabrikate.[4]) Sie dienen insbesondere in ortsfesten Batterien, für welche Gewicht und Raumbedarf nicht ausschlaggebend sind. Neben dieser brauchte die Technik in immer wachsendem Umfange Zellen für die Schwachstromtechnik und vor allem transportable Batterien, für welch letztere ein Mindestmaß von Gewicht und Raumbedarf wesentlich ist. Bei diesen herrscht der an beiden Elektroden gepastete Akkumulator vor, nachdem er in chemischer und konstruktiver Hinsicht wichtige Verbesserungen erfahren hat. Diesem historischen Entwicklungsgange der Technik schließt sich die Anordnung dieses Kapitels im wesentlichen an.

---

[1]) Monographie: Recherches sur l'électricité, 1879.
[2]) D. R. P. 19026 (1881).
[3]) D. R. P. 19928.
[4]) Vgl. H. BECKMANN, Vortrag auf der Ausstellung in Turin 1911.

Die ersten nach der Arbeitsweise von FAURE bzw. VOLCKMAR hergestellten gepasteten Bleisammler verlangten große Vorsicht bei ihrer Anwendung, da die auf dem massiven „Bleikern" oder dem „Masseträger" aufgestrichene Paste mit ihrer Unterlage nicht dauernd in genügend festem Zusammenhange blieb. Der Uebergang von Bleisulfat in Blei bzw. Bleisuperoxyd bedingt notwendigerweise Aenderungen in der Raumerfüllung der Masse, und zwar im letzteren Falle deren Ausdehnung. Hierdurch kann sich ihr innerer Zusammenhalt sowie der mit dem Träger lockern, und zwar um so eher, je schneller und je weniger gleichmäßig die Volumenänderung sich vollzieht. Ist aber solche Lockerung einmal in erheblichem Maße eingetreten, so gelangen größere Teile der aktiven Masse außer Kontakt mit der Stromzuführung, der Rest muß nun beim Laden oder Entladen die dem Akkumulator zuzuführende oder ihm zu entnehmende Strommenge aufnehmen bzw. abgeben; die Volumenänderungen in der aktiven Masse vollziehen sich immer schneller, und ihr Zerfall schreitet rasch weiter. Die abfallenden Teile können nun entweder auf den Boden des Akkumulatorengefäßes fallen oder aber auch sich zwischen die Platten festklemmen, diese leitend verbinden und so zu einem inneren Kurzschluß führen, der den Zerfall des Akkumulators noch weiter befördert. Aber auch ohne daß Teile der Masse abfallen, können zu schnell in ihr sich vollziehende Volumenänderungen das weiche Bleigerüst der Platte verbiegen oder zerreißen und so inneren Kurzschluß wenigstens begünstigen.

Diesen Schwierigkeiten hat man im Verlauf der fortschreitenden Entwicklung in der Einrichtung der Platten auf mannigfache Weise zu begegnen gewußt. Als Material des Trägers dient 5 % Antimon enthaltendes Hartblei, aus welchem durch Gießen in auseinanderlegbaren Formen entweder durchbrochene Träger, Gitter [VOLCKMAR,[1]) CORRENS[2]) und viele andere nach ihnen] oft sehr sinnreicher und kunstvoller Konstruktion, oder, im Sinne von FAURE, massive, auf beiden Seiten mit Rinnen versehene Platten hergestellt werden. Eigenartige, mit zahlreichen zahnartigen Erhöhungen versehene Platten mit massivem Kern erzeugten die POLLAKschen Akkumulatorenwerke durch ein Walzverfahren. Einen besonders wirksamen Schutz gegen das Herausfallen oder Herausquellen aktiver Masse bietet ohne irgendwelche Beeinträchtigung von deren Wirksamkeit die „Kastenplatte".[3]) Sie besteht aus einem kräftigen Gitter, welches nur wenige große, quadratische Oeffnungen hat; diese werden nach Aufnahme der aktiven Masse zu beiden Seiten mit dünnem, siebartig durchlochtem Bleiblech bedeckt, welches mit dem Träger innig verbunden ist. Die besonderen Vorzüge dieser Plattenart werden wir später noch näher kennen lernen.

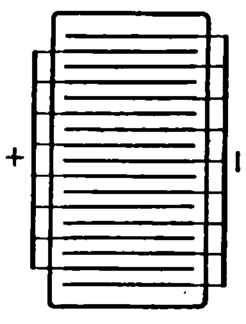
In die Hohlräume bzw. Vertiefungen dieser Platten wird der Massenbrei eingestrichen. Zu seiner Herstellung werden sehr feinkörniges Bleioxyd oder Mennige, dazu gelegentlich auch höchst feinpulveriges Blei, wie es z. B. beim Zerstäuben eines Strahles flüssigen Bleies mit gespanntem Dampf oder durch Fällen verdünnter Bleilösungen mit Zink entsteht, mit Schwefelsäure angerührt.[4]) Wenn die Massen in besonderem Grade auf Festigkeit beansprucht werden, wie es bei den sehr dünnen Platten der in Fahrzeugen benutzten gepasteten Batterien (s. u.) der Fall ist, erhält die zum Anrühren dienende Schwefelsäure den Zusatz gewisser organischer Verbindungen, wie von Phenolen oder Phenolsulfonsäuren, Glycerin, oder den Salzen gewisser organischer Säuren und Aehnlichem, oder wird auch ganz durch Lösungen solcher Stoffe ersetzt. Die hierbei als bewährt gefundenen

[1]) D. R. P. 19928.
[2]) D. R. P. 51031.
[3]) D. R. P. 105612, 153139, 217084, 242382.
[4]) Die Pollakschen Platten wurden mit Bleiweiß, das mit einem Klebemittel angerührt war, gepastet, dann hydraulisch gepreßt, getrocknet und in Sodalösung zunächst zu Bleischwamm elektrolytisch reduziert.

Arten der Zubereitung der Massen werden geheimgehalten; auch die Wirkungsweise dieser organischen Stoffe ist noch nicht wissenschaftlich klargestellt.

Die fertig gepasteten und dann getrockneten Platten unterliegen nun der Formierung. Der Massenbrei ist jetzt in ihnen zu einem festen Kuchen erstarrt, welcher fest auf den Trägern auf- und anliegt. In diesem Zustande werden die Platten in Schwefelsäure eingesetzt und abwechselnd zu Kathoden und Anoden gemacht, wenn diese Unterscheidung nicht schon von vornherein, wie es oft der Fall ist, durch verschiedene Arten der Träger oder auch der Massen gegeben ist. Man formiert durch Elektrolyse so lange, bis die aktive Masse der negativen Platten ganz in Bleischwamm, die der positiven Platten ganz in Bleisuperoxyd verwandelt ist. Dabei entsteht der erstere oft so fein verteilt, daß er bei Berührung mit Luft infolge der Gegenwart von Schwefelsäure sich stark erhitzen, sogar die Platte schmelzen kann. Deshalb werden zumal die negativen Platten entweder sorgfältig mit Wasser gewaschen, worauf sie sich an der Luft nur noch langsam oxydieren, oder man entlädt die fertig formierte Batterie zur Stromlieferung in den eigenen Fabrikbetrieb und wäscht erst die entladenen Platten aus. Da man dann jedenfalls die negativen Platten in oxydierter Form verkauft, werden diese vielfach in der Fabrik gar nicht formiert, und es wird dies den Abnehmern überlassen, welche hierzu ein Mehrfaches der Kapazität des Akkumulators an Strom aufzuwenden haben, da die Umwandlung der Pasten in aktive Massen nur langsam vor sich geht.[1])

Die fertigen Platten werden zu mehreren ihresgleichen an Bleileisten, welche zur Plattenebene senkrecht stehen, mit Blei angelötet und so unter sich parallel geschaltet. Zwei solche Systeme negativer und positiver Platten werden nun so ineinander geschoben, daß immer auf eine negative eine positive Platte folgt, und die beiden äußeren Platten negativ sind (Fig. 62). Es hat dies darin seinen Grund, daß nach der Erfahrung gerade die positive Platte gegen ungleichmäßige Beanspruchung besonders empfindlich ist, und die äußersten Platten fast nur auf ihrer Innenseite Strom liefern und empfangen. Der Einbau dieses Plattensystems geschieht bei kleineren Akkumulatoren zumeist in Glaskästen, bei transportablen Zellen in Hartgummikästen, daneben kommt auch Zelluloid, — aus Kampfer und Nitrozellulose, die natürlich keine Salpetersäure an Schwefelsäure abgeben darf —, und selten Blei zur Anwendung. Die größeren Akkumulatoren, von 700 Amperestunden Kapazität[2]) an, werden in innen mit Blei ausgeschlagenen Kästen aus dem sehr harzreichen und festen Pitch-pine-Holz hergestellt.



Figur 62.

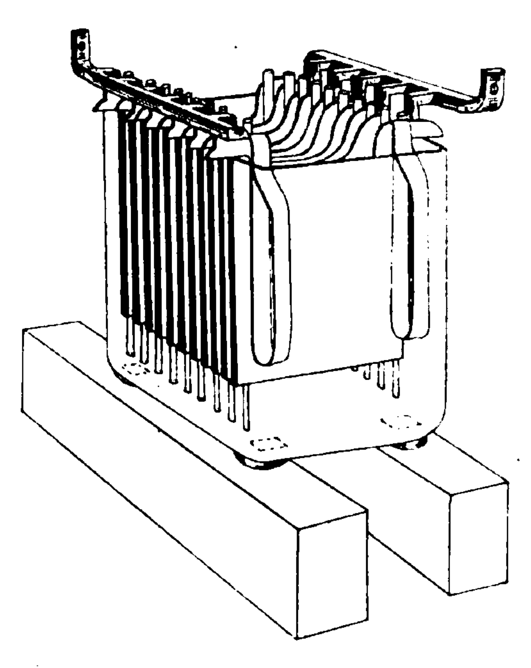
Die Platten werden, stets gut isoliert, mehrere Zentimeter über dem Boden des Gefäßes aufgehängt, damit abfallende Masse zwischen ihnen keinen Kurzschluß bilden kann (Fig. 63). Um sie dauernd in der vor-

---

[1]) Durch sehr gründliches Auswaschen und rasches Trocknen lassen sich auch formierte negative Platten ganz luftbeständig machen (D. R. P. 201 750). Zellen, welche mit so vorbereiteten Platten versehen sind, brauchen nur mit Schwefelsäure gefüllt zu werden, um ähnlich wie Primärelemente sofort zur Stromabgabe bereit zu sein. Kleine Elemente solcher Art, die für Meßzwecke und sonstiges Arbeiten mit Schwachstrom sehr geeignet sind, mit einer prismatischen zentralen „Massenanode“, bringt die Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft als „Acometzellen“ in den Handel.

[2]) Die Technik liefert Akkumulatoren von einer Kapazität bis zu mehreren Tausend Amp. Std. 1900 hatte die Hagener Akkumulatorenfabrik in Paris einen Sammler von 50000 Amp. Std. für 8300—5000 Amp. Entladestrom ausgestellt. Eine auch zu einstündiger Entladung befähigte Batterie von 15000—16000 Amp. Std. und für 4000—6500 Amp. Ladestrom hat die Tudor Acc. Co. für eine elektrische Zentrale in Rio de Janeiro geliefert; ein solches Element kann also etwa 10 KW. während 3 Stunden leisten.

geschriebenen Entfernung voneinander zu halten, werden meist einzelne Glasröhren und Glasstäbe oder Hartgummileisten zwischen die Platten eingeschoben. In Traktionsbatterien werden zu dem gleichen Zwecke gewellte und vielfach durchlochte dünne Tafeln aus Hartgummi angewandt, um das hier durch die Stöße der Fahrzeuge noch beförderte Herausfallen der Masse möglichst hintenan zu halten. Sehr merkwürdig ist es, daß dünne Holzbrettchen, welche, zwischen die Elektroden gesteckt, das Abfallen aktiver Masse bzw. die daraus entstehenden Kurzschlüsse wirksam verhindern, dabei nicht nur nicht den inneren Widerstand der Zellen merklich erhöhen, sondern sogar aus Gründen, die noch zu erörtern sind, die Kapazität vergrößern. Aus diesem zuerst in Amerika beobachteten, eigenartigen Verhalten ist von der Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft das für die Lebensdauer des Bleisammlers sehr wichtige Verfahren des Brettcheneinbaus entwickelt worden,[1]) welches von dieser in sehr allgemeiner Weise angewendet wird. Dünne, nur wenige Millimeter starke Holzbrettchen, etwa von der Größe der Elektrodenplatten, werden zwischen senkrecht gestellte Holzstäbchen gesteckt und mit diesen zwischen die Elektroden eingeschoben und so hier festgehalten. Zuvor aber werden Brettchen und Stäbchen mit Natronlauge von ihrem Gehalt an Harz und organischen Säuren befreit, welche für die Haltbarkeit der positiven Platten schädlich sein würden; dadurch wird ihre Porosität gesteigert, sie quellen in der Säure etwas auf und erschweren dadurch die Ueberwanderung der Ionen der Schwefelsäure nicht merklich, ähnlich, wie sich z. B. auch eine Gelatineschicht verhalten würde.[2])



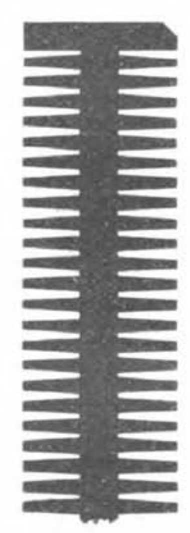
Figur 63.

Die Ladung und Entladung von Akkumulatoren, deren beide Elektroden gepastet sind, bedarf gewisser Vorsicht und muß verhältnismäßig langsam vorgenommen werden. Meist wird eine Entladezeit von 3 bis 10 Stunden und eine Ladezeit von 4 bis 5 Stunden, d. h. eine Entladung mit einer Stromstärke von $1/3$ bis $1/10$ der Kapazität und eine Ladung mit $1/4$ bis $1/5$ der Kapazität, als die auf die Dauer zulässige Beanspruchung vorgeschrieben. Der Grund hierfür ist, daß das, wie erwähnt, den Volumenveränderungen bei den Vorgängen im Sammler am meisten ausgesetzte Bleisuperoxyd, das ja immer nur auf der Oberfläche des Trägers aufliegt und deshalb nur lose mit ihm zusammenhängt, besonders leicht von seiner Auflage sich ablöst und abfällt, wenn die in ihm unter Volumenänderung sich abspielenden Lade- und Entladevorgänge zu schnell vollzogen werden. Mit Rücksicht hierauf ist das Anwendungsgebiet des an beiden Elektroden gepasteten Bleisammlers im Laufe der Zeit immer mehr auf besondere engere Zwecke eingeschränkt worden, denen gerade die Eigenart der gepasteten positiven Platten in dieser und jener Beziehung angepaßt ist.

[1]) D. R. P. 188567, 188967, 188968 (1907).

[2]) In den leider nicht mehr hergestellten, namentlich für Laboratoriumsarbeit durch Leichtigkeit und geringen Raumbedarf sehr bequemen GÜLCHERschen Akkumulatoren, bei denen die aktive Masse auf Gewebe von Bleidraht und Glaswolle aufgetragen war, wurden die Platten mit Glaswolle umwickelt, um das Abfallen der Masse zu hindern.

Ein solches bietet die Schwachstromtechnik. Da hier die Entladung mit sehr schwachen Strömen, also in sehr langer Zeit erfolgen soll, sind nur die Akkumulatoren mit besonders geringer Selbstentladung brauchbar. Diese bieten die Zellen mit sogenannten „Masseplatten". Deren Träger sind sehr weitmaschige Gitter, etwa von der Art eines Fensterkreuzes, so daß die Platten nahezu ausschließlich aus aktiver Masse bestehen, die vor allem die Selbstentladung veranlassende Berührung der positiven Masse mit dem Bleiträger also auf ein Mindestmaß eingeschränkt ist. Derartige Platten bedürfen freilich besonderer Schonung und dürfen nicht mit mehr als einer etwa $^1/_{12}$ bis $^1/_{14}$ ihrer Kapazität entsprechenden Amperezahl beansprucht werden, was ja im Wesen der Schwachstromtechnik liegt. Ein anders sehr wichtiges Anwendungsgebiet des beiderseits gepasteten Akkumulators bilden, wie oben schon erwähnt, die Leichtbatterien für Fahrzeuge, von denen weiter unten noch näher zu handeln sein wird.



Figur 64.

Im Gegensatz zu einer durch Pastung, also nur durch mechanisches Auflagern von Bleisuperoxyd auf Blei hergestellten positiven Platte ist eine nach PLANTÉ erzeugte Schicht von Bleisuperoxyd in der Unterlage gewissermaßen festgewurzelt.

In dieser Erkenntnis haben die Gebrüder TUDOR zur Beseitigung der Mängel der gepasteten positiven Platte eine Vereinigung der Planté-Formierung und der Formierung gepasteter Platten durchgeführt, und dazu zunächst Gitterplatten von bestimmter Gestalt einem abgekürzten, aber immer noch 2½ Monate dauernden Formierungsverfahren nach PLANTÉ ausgesetzt, und diese Platten hierauf als positive Platten gepastet und einfach gepasteten negativen Platten gegenüber eingebaut. Später ist man dann nach dem Vorschlage derselben Erfinder dazu übergegangen, eine mit zahlreichen, dicht nebeneinander liegenden scharfkantigen und hohen Rippen versehene, durch Guß in diese Gestalt gebrachte Bleikernplatte (Fig. 64) nur dünn zu pasten, da sich herausstellte, daß, wenn im Gebrauch des Akkumulators allmählich diese Paste von ihrer Unterlage abfiel, diese letztere selbst durch eben den Gebrauch so weit formiert war, daß die entstandene Superoxydschicht dank der Größe der Plattenoberfläche ausreichte, die Rolle der vorher vorhandenen Paste zu spielen. Diese in der seit 1882 arbeitenden Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft zu Hagen i. W. technisch durchgeführten und weitergebildeten Verfahren haben hier eine weitere Vervollkommnung erfahren dadurch, daß es möglich wurde, das Formierungsverfahren nach PLANTÉ auf eine verhältnismäßig sehr kurze Zeit einzuschränken.

Macht man nämlich eine „Großoberflächenplatte (Fig. 64), wie sie das spätere Tudor-Verfahren benutzte, in einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung eines löslichen z. B. Alkali-Salzes solcher Säuren, deren Bleisalze leicht löslich sind, also z. B. von überchlorsaurem, chlorsaurem, salpetersaurem oder mit Acetat versetztem schwefligsaurem Alkali, dauernd, also ohne Richtungswechsel des Stromes, zur Anode, so wird sie bei kleinen Stromdichten in mehreren Tagen so weit oberflächlich mit Superoxyd überzogen, wie bei der ursprünglichen Planté-Formierung erst nach etwa einem Jahre. Die Ursache dieser Wirksamkeit der genannten Salze liegt darin, daß sie — aus Gründen, die wir später kennen lernen werden (Kap. 11, 2 c, I.) — die auf dem Blei entstehende Superoxydschicht viel poröser werden lassen, als es bei Abwesenheit solcher Salze geschieht. Es kann daher der Elektrolyt dauernd die Bleiunterlage erreichen und an ihrer Umwandlung in Superoxyd weiterarbeiten.[1]) Von den oben genannten Alkali-

[1]) F. PETERS, Zentralbl. f. Akkum. **9**, Heft 22—24 (1901); G. JUST, P. ASKENARY und B. MITROFANOFF, Z. Elektroch. **15**, 872 (1909); G. SCHLEICHER, Z. Elektroch. **17**, 554 (1911).

salzen erleiden nur die Perchlorate durch die Elektrolyse ihrerseits keine Aenderung; sie werden daher technisch in ausgedehntem Maße angewandt.[1]) Gute Ergebnisse wurden im Laboratorium[2]) mit einer Lösung erhalten, welche durch Schwefelsäure 4-*n* war und 12,2 g = 0,05 Mol $NaClO_4$ in 1 Liter enthielt; bei einer Formierungsstromdichte von 1,5 bis $3 \cdot 10^{-4}$ Amp/qcm, bezogen auf die wirkliche Oberfläche der gerippten Platte, wurde damit ein haltbarer Ueberzug von nahezu 0,6 Amperestunden auf 1 qdm wirklicher Oberfläche für $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp/qcm Entladungsstromdichte erreicht; die aufgewandte Formierungsstrommenge betrug etwas mehr als das 4 fache der erreichten Kapazität. Die frisch formierten Platten müssen vor der Benutzung auf das sorgfältigste vom Formierungssalz befreit werden, da dieses sie sonst schließlich durch und durch formieren würde. Zu diesem Zwecke werden sie zunächst noch im Formierungsbade gegenüber neu zu formierenden Platten zu Kathoden gemacht und zu Bleischwammplatten reduziert und dann durch gründlichstes Auswaschen von den Resten der Formierungssalze befreit. Die so vorbereiteten Platten werden als positive Elektroden in die Batterien eingebaut, und bei deren erster Ladung wird ihr Bleischwammüberzug dank seiner sehr großen und unregelmäßigen Oberfläche auch in Schwefelsäure in Bleisuperoxyd zurückverwandelt. Da hierzu schon theoretisch doppelt soviel Strom erforderlich ist, als zur Aufladung der entsprechenden Menge Bleisulfat, andererseits aber die gründliche Oxydation des Bleischwammes in Schwefelsäure nur mit beschränkter Stromausbeute vor sich geht, so verlangen gerade die Batterien mit Großoberflächenanoden bei ihrer ersten Ladung den oben erwähnten großen Stromüberschuß, dessen letzte Anteile, ähnlich wie es bei der alten Planté-Formierung durchweg geschah, zweckmäßig unter Einschaltung mehrerer Pausen der Batterie zugeführt werden. Erst wenn sofort nach Wiedereinschaltung des Stromes die positiven Platten lebhaft gasen, ist ihre Ladung vollendet.

Den so hergerichteten Planté-Anoden werden meistens gepastete Kathoden, und zwar in den Batterien der Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft Kastenplatten, gegenübergestellt. Infolge der sehr ausgebreiteten, dünnen Superoxydschichten können solche Akkumulatoren mit zweistündiger Ladung und einstündiger Entladung regelmäßig betrieben werden; sie sind jetzt auch gegen schnell und stark wechselnde Lade- und Entladeströme nicht mehr empfindlich. Da aber auch beim Gebrauch in drei- bis fünfstündiger Entladung die Großoberflächenplatte weit höhere Lebensdauer besitzt als die gepastete positive Platte, wird jene auch für solche Entladungsweise vorgezogen, soweit nicht besondere Gründe zugunsten dieser sprechen. Erst bei etwa zehnstündiger Entladezeit verschwindet der erwähnte Unterschied beider Arten von positiven Platten, und bei noch erheblich längerer Entladung wäre die Großoberflächenplatte wegen ihrer verhältnismäßig hohen Selbstentladung gegenüber der gepasteten Positiven im Nachteil und räumt ihr daher in der Schwachstromtechnik das Feld.

Die ursprünglichen Mängel gerade der positiven Platte haben sich im Gebrauch des Bleisammlers besonders fühlbar gemacht. Aber auch die negative Platte zeigte Störungen, die um so unangenehmer hervortraten, je größere Anforderungen angesichts der fortschreitenden Verbesserung der positiven Platten auch an ihre Haltbarkeit gestellt wurden. Dieser Fehler besteht im S c h r u m p f e n d e s B l e i s c h w a m m e s; er hat darin seinen Grund, daß, wie schon Planté beobachtete, fein verteiltes Blei, ähnlich vielen anderen Stoffen von großer Oberflächenentwicklung, dazu neigt, größere Kristalle zu bilden und dadurch seine Oberfläche zu verkleinern; dies bedeutet einen Rückgang der Kapazität des Sammlers. Man sucht diesem Uebelstande dadurch zu begegnen, daß man den negativen gepasteten Platten einen großen Kapazitätsüberschuß gegenüber den

[1]) L. Lucas, D.R.P. 90 446 (1896).
[2]) G. Schleicher a. a. O.

gleichzeitig angewandten positiven erteilt. Zweckmäßiger ist es, das Zusammenkristallisieren des Bleischwammes dadurch zu verhindern, daß man feinverteilte, im Elektrolyten unlösliche Stoffe ihm beimischt. In gepasteten negativen Massen benutzt man hierfür kleine Mengen von feingemahlenem Koks, Porzellanmehl, Bimsstein, Kaolin usf. Die Mengen dieser Zusätze müssen dazu um so größer gewählt werden, mit je geringeren Stromdichten die Platten beansprucht werden sollen. Bei Gegenwart größerer Mengen der Fremdkörper tritt aber, zumal wenn die Platten nicht nur mit der kleinen, sondern erforderlichenfalls auch mit höherer Stromdichte beansprucht werden, ein neuer Uebelstand hervor, nämlich das Quellen der negativen Masse, welches sehr bald ihr Herausfallen aus den Trägern veranlassen würde, wenn man sie nicht durch Einschließen zwischen dünne Bleibleche, wie es bei der Kastenplatte geschieht, an ihrem Ort festzuhalten wüßte.[1]) Gerade darin, daß diese die Anwendung solcher Zusatzmengen gestattet, welche auch bei geringer Beanspruchung der Platten das Schrumpfen des Bleischwammes wirksam verhindern, liegt ihre große technische Bedeutung: mit Einführung der Kastenplatte ist die Lebensdauer der gepasteten negativen Platten auf das Mehrfache gegen früher gesteigert worden. Bei Plantéplatten ist solche Maßnahme nicht anwendbar; man kommt aber auch hier zum Ziele, wenn man den indifferenten festen Stoff durch Fällung dem Bleischwamm einverleibt, indem man z. B. die Platte zunächst mit Barytwasser tränkt und dann in Schwefelsäure taucht, also Baryumsulfat in ihr niederschlägt.[2]) Ein weiteres, recht wirksames Mittel zur Bekämpfung der Schrumpfung hat der oben schon erwähnte Brettcheneinbau zur Folge gehabt. Während die Vorbehandlung der Brettchen mit Alkalien Harze und organische Säuren aus ihnen entfernt, läßt sie Stärke und andere Kolloidstoffe im Holze. Diese werden allmählich im Gebrauch der Zellen in die Schwefelsäure, sei es unverändert, sei es nach geschehener Hydrolyse, übergehen. Indem sie von dem aus der negativen Platte sich abscheidenden Bleischwamm adsorbiert werden, müssen sie hier, wie es stets adsorbierte Kolloide machen, das Zusammengehen des in feinster Verteilung ausgeschiedenen Bleischwammes zu größeren Kristallen verhindern. Diese Wirksamkeit des Brettcheneinbaus ist eine so große, daß mit ihrer Hilfe selbst geschrumpfte Platten ihre Kapazität zurückerhalten können. Vielleicht wird in ähnlicher Weise auch der Sulfatierung der Anoden entgegengewirkt, die ja der Schrumpfung des Bleis wesensverwandt ist.

Durch Anwendung dieser Erfahrungen hat die Technik Schritt für Schritt manche Mängel des Bleisammlers zu meistern verstanden und aus dem anfangs sehr vorsichtige Behandlung erfordernden Bleisammler ein recht einfach zu bedienendes und betriebssicheres Instrument gemacht. Ein mit Großoberflächen- und Kastenplatte ausgerüsteter und mit Brettcheneinbau versehener Bleisammler genügt in trefflicher Weise auch weitgehenden Anforderungen für ortsfeste Batterien. Eine große Zahl solcher, zum Teil von hoher Kapazität,[3]) in dieser oder ähnlicher Einrichtung bildet heute ein unentbehrliches Rüstzeug elektrischer Zentralen als Ausgleichsbatterien oder als Reserve in Beleuchtungs- und Kraftnetzen. Auf der anderen Seite finden die kleinen und kleinsten Typen in der Schwachstromtechnik mannigfache und ausgedehnte Anwendung, vom Betrieb von Telegraphenämtern bis zur Taschenlampe und der Spielzeugindustrie.

Freilich ein Mangel bleibt dem Bleisammler: sein verhältnismäßig hohes Gewicht. Für ortsfeste Zellen beläuft sich dies gewöhnlich für 1 Kilowattstunde (bei fünfstündiger Entladung) auf etwa 130 kg, d. h. 1 kg des Gesamtgewichts

[1]) D. R. P. 153 139.
[2]) D. R. P. 205 078.
[3]) Bei den Hamburger Elektrizitätswerken waren 1910 nicht weniger als 22 Batterien mit zusammen 37 000 Kilowattstunden, bei den Berliner Elektrizitätswerken sogar 55 Batterien mit 81 000 Kilowattstunden tätig.

nimmt etwa 7,7 Wattstunden, unter Umständen auch noch weniger, auf. Für solche Batterien ist das hohe Zellengewicht nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Will man aber die im Bleisammler aufgespeicherte elektrische Energie zum Antrieb von Fahrzeugen, in „Traktionsbatterien“ verwenden, so muß auf ein möglichst geringes Gewicht im Verhältnis zur aufzunehmenden Energie hingearbeitet werden. Die gegen den in bewegten Fahrzeugen unvermeidlichen Stoß besonders sicheren Großoberflächenplatten können selbst in leichterer Ausführung wegen des verhältnismäßig hohen Gewichts ihres Bleikerns nur in schweren Gefährten, wie Verschiebelokomotiven oder Triebwagen der Eisenbahn, Benutzung finden. Hier kann man durch Benutzung leichteren Einbaus, in kräftige Hartgummikästen, auf 100 kg für die Kilowattstunde, ja für Lastautomobile durch etwas veränderte Konstruktion bis auf 50 kg für die Kilowattstunde kommen.[1]) Für Fahrzeuge aber, deren Gewicht tunlichst leicht bleiben soll, wie Personenautomobile, kann nur ein Bleisammler mit beiderseitig gepasteten Elektroden in Frage kommen; in seinen Platten ist dafür das Gewicht der Träger im Verhältnis zu dem der aktiven Masse so weit wie möglich zu vermindern. Die Lösung dieser Aufgabe liegt, nachdem die Erfahrung die Wege zur chemischen Herstellung möglichst fester und dauerhafter aktiver Massen gewiesen hat, wesentlich auf konstruktivem Gebiete. Eine Anzahl französischer Firmen ist zu diesem Zwecke von der ursprünglichen Einrichtung des Bleisammlers erheblich abgewichen: man hat z. B. gewellte, dünne Bleibleche in einer Ebene um eine dünne Bleileiste herumgerollt und diese, zu mehreren zu einer Platte vereinigten Träger mit der aktiven Masse ausgefüllt oder mit Hilfe von Asbestumspinnung die Masse um dünne, nebeneinander ausgespannte Bleidrähte festgehalten usf. In Deutschland hingegen hat man mit Gitterplatten, deren Dicke nur wenige Millimeter beträgt, Traktionszellen hergestellt. Indem man solche Platten in schmalen Hartgummikästen eng aneinander stellt und sie durch Zwischenschieben der Brettchen oder der schon erwähnten gewellten und durchlochten Hartgummiblättchen auseinanderhält, auch die Verbindungen der Zellen untereinander nur mit galvanisch verbleitem Kupferblech bewirkt und schließlich die Menge des Elektrolyten durch Anwendung einer Säure vom spezifischen Gewicht 1,24 auf 9 ccm für 1 Amperestunde herabsetzt, ist man zu Bleisammlern gelangt, deren Gewicht und Raumbedarf sehr vermindert ist, und welche bei fünfstündiger Entladung für 1 Kilowattstunde nur 32 kg wiegen, d. h. auf 1 kg Gesamtgewicht 31 bis 32 Wattstunden aufnehmen. Dieser Wert ist auch von den Zellen wesentlich anderer Konstruktion erreicht, aber bisher nicht überschritten worden. Berücksichtigt man, daß mindestens das dreifache der der Kapazität entsprechenden Menge an der gesamten Masse aufzuwenden ist, und dazu Gefäß, Träger der Masse, Verbindungs- und Isolationsteile kommen, so läßt sich als unterste Grenze für das zur Aufnahme von 1 Kilowattstunde erforderliche Gewicht 26 kg schätzen;[2]) die heutige Technik ist dem bereits bemerkenswert nahegekommen, hat aber immerhin noch Spielraum für konstruktive Verbesserungen.[3])

Freilich ist die Lebensdauer so dünner, gepasteter Platten, zumal durch die von ihnen beim Fahren erlittenen fortwährenden Erschütterungen, eine beschränkte. Für die mit Brettcheneinbau hergestellten leichtesten Zellen der Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft (von 32 Wattstunden für 1 kg Gewicht bei fünfstündiger Entladung) rechnet man, daß die positiven Platten 200 bis 250, die negativen 400 bis 500 Entladungen aushalten und dann wegen des beginnen-

[1]) L. Strasser, E. T. Z. 1916, 326.

[2]) L. Strasser, a. a. O.

[4]) Durch Anwendung von Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,30, d. h. von 40%, hat man das Gewicht schon auf 25 kg herabgebracht; mit dieser Säure ist aber die Lebensdauer der Platten verkürzt, die Selbstentladung stark erhöht, der Nutzeffekt vermindert, also kein wirtschaftlicher Erfolg erreichbar: L. Strasser a. a. O.

den Zerfalls der Erneuerung bedürfen. Doch sind manche anderen Leichtakkumulatoren noch erheblich kurzlebiger. Andererseits können gut hergestellte und sorgfältig behandelte Batterien mit positiven Großoberflächenplatten 12 bis 15 Jahre und länger im dauernden Betriebe bleiben, ohne erhebliche Erneuerung in ihren Plattensätzen.

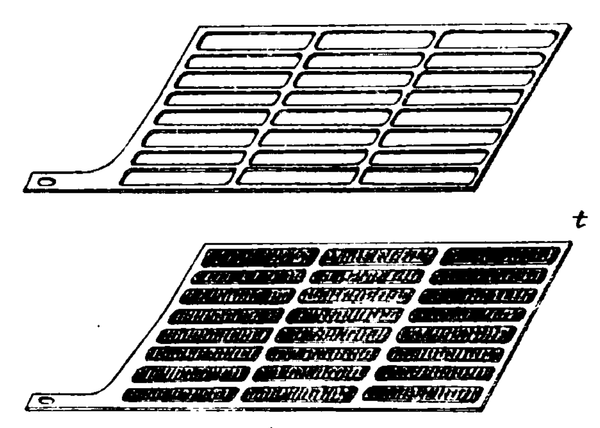
In der Erkenntnis, daß der Anwendbarkeit der Sekundärelemente, wenn man sich auf den Bleisammler beschränkt, Grenzen durch die mechanischen Eigenschaften des Bleies gezogen sind, hat man sich seit lange bemüht, andere Sammler aus Materialien herzustellen, deren mechanische Eigenschaften günstiger wären als die des Bleis. Von diesen aber kann allein der in elektrochemischer wie konstruktiver Hinsicht hauptsächlich durch THOMAS A. EDISON ausgebildete

d) Eisen-Nickelsuperoxydsammler[1])

bisher größere Beachtung beanspruchen, wenn auch mannigfache andere ähnliche Sekundärelemente mit alkalischem Elektrolyten, wie z. B. der Kadmium-Silbersuperoxydsammler,[2]) möglich sind.

In jenem, welcher kurz als Eisensammler bezeichnet sei, sind als aktive Massen feinverteiltes Eisen und Nickelsuperoxyd in Kalilauge gegeneinander geschaltet.

Die von EDISON diesem Sammler erteilte Einrichtung ist die folgende.[3]) Rechteckige Tafeln aus vernickeltem Stahlblech erhalten in mehreren Reihen 24 rechteckige, einander parallel gestellte Ausschnitte, zwischen denen nur wenige Millimeter breite Streifen der ursprünglichen Tafeln (Fig. 65) übrig bleiben. In diese Ausschnitte werden rechteckige Taschen aus fein durchlochtem, dünnem, vernickeltem Stahlblech befestigt, in welchen die aktiven Massen enthalten sind (Fig. 65 *t*). Diese Taschen bestehen aus zwei flachen Kästchen (Fig. 66, s. folg. S.), von denen das eine mit seinem Rande gerade über denjenigen des anderen greift. In ersteres (*r* in Fig. 66) wird die vorher zu einem flachen Brikett gepreßte aktive Masse (in Fig. 66 nicht schraffiert) eingelegt, das zweite Kästchen (Fig. 66) darüber gestülpt und das Ganze in die Oeffnung der Hauptplatte eingelegt und dann unter einen starken hydraulischen Druck gebracht. Dadurch legen sich die Ränder der Tasche fest um den Rand des Ausschnittes, welcher nun in eine



Figur 65.

---

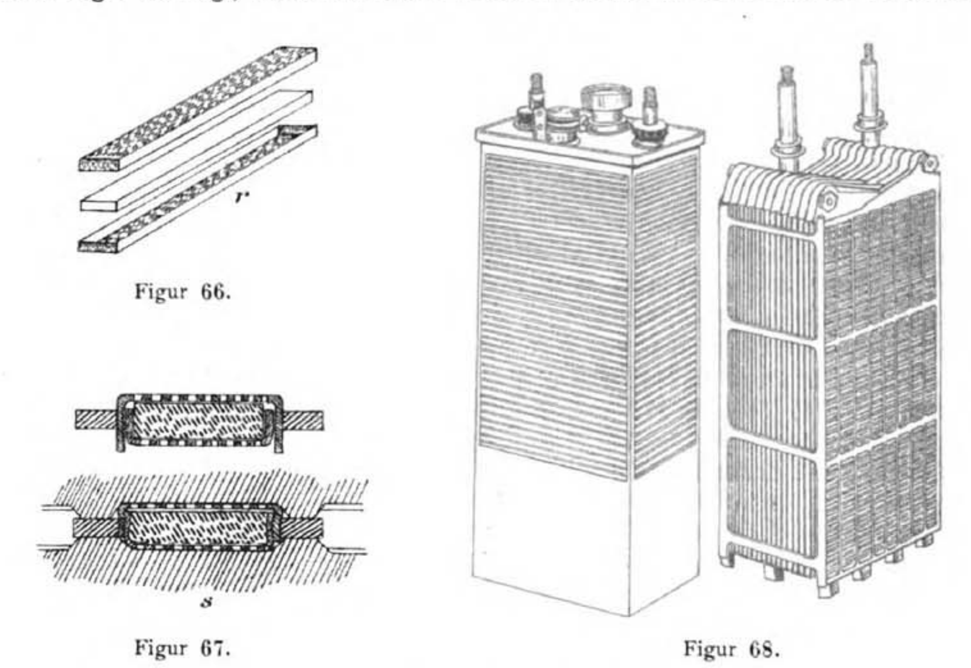
[1]) M. KAMMERHOFF, Der Edisonakkumulator; Berlin 1910 bei Julius Springer.

[2]) W. JUNGNER, D. R. P. 110210, 113726, 114905.

[3]) Auf die elektrochemische Einrichtung des Akkumulators beziehen sich besonders folgende Patente EDISONS: D. R. P. 157290, 170558, 174676, 190263 und 203284; auf seine Konstruktion: D. R. P. 137142, 147468, 152177, 158140, 166369, 179277, 179278, 208300, 208301. Die Theorie des Eisensammlers s. J. ZEDNER, Z. Elektroch. **11**, 809 (1905) und **12**, 463 (1906); K. ELBS, Z. Elektroch. **11**, 734 (1905); F. FOERSTER, Z. Elektroch. **11**, 948 (1905); **13**, 414 (1907) und **14**, 285 (1908); O. FAUST, Z. Elektroch. **13**, 161 (1907); F. FOERSTER und V. HEROLD, Z. Elektroch. **16**, 461 (1910); J. WOOST, Dissert. Dresden 1912; O. PATTENHAUSEN, Dissert. Dresden 1914. — An der Ausgestaltung des Eisensammlers hat auch W. JUNGNER vielfach Anteil; über seinen Anteil an der ersten Entwicklung dieses Sammlers vgl. Z. Elektroch. **14**, 286; seitdem sind zahlreiche Patente von JUNGNER auf diesem Gebiete genommen, von denen D. R. P. 229542 besonders wichtig ist.

rings um die Tasche laufende Nut eingreift, so daß diese sehr fest mit der Trägerplatte verbunden bleibt (Fig. 67 *s*). Damit deren sehr dünne, durchlochte Außenwände unter den in ihnen mit Volumenänderungen sich vollziehenden Reaktionen sich nicht nach außen wölben, werden sie alsbald bei der Pressung horizontal gewellt: diese höchst sinnreiche Benutzung von Wellblech gibt die erforderliche Versteifung der Taschen.

Derartige mit Taschen versehene Platten werden mit Hilfe einer an ihrer oberen Ecke angebrachten Fahne auf einen starken, horizontalen, vernickelten Stahlstab, welcher genau in die Durchbohrungen der Fahnen paßt, aufgereiht; letzterer trägt auch die senkrecht auf ihm angebrachte Stromzu- bzw. -ableitung. Die beiden Systeme der positiven und der negativen Platten, welche in den anfangs von Edison gebauten Typen jedes gleich viel Platten enthielten, wie es auch Figur 68 zeigt, werden ähnlich wie beim Bleisammler ineinander verschoben



Figur 66.

Figur 67.

Figur 68.

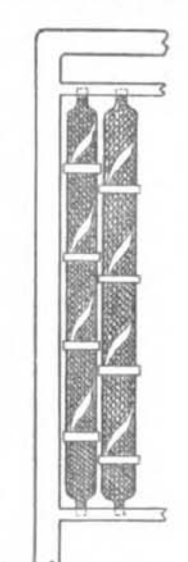
und die aufeinander folgenden Platten durch dünne Hartgummileisten voneinander getrennt gehalten. Bald aber wurde die Einrichtung getroffen, daß immer eine negative Platte zwischen zwei positive gestellt wird, da offenbar die Kapazität einer Tasche für die dichtere negative Masse erheblich größer ist als für die voluminösere positive aktive Masse. Der Plattenabstand kann hier auf ganz wenige Millimeter beschränkt werden, da die Steifheit des Materials eine gegenseitige Annäherung der Platten durch Verbiegen ausschließt. Dadurch kann der Raum, den der Akkumulator einnimmt, die Menge des zur Füllung benötigten Elektrolyten wie auch der innere Widerstand auf das möglichst kleine Maß beschränkt, zugleich auch die aktive Masse in zahlreichen, dünnen, von beiden Seiten vom Elektrolyten bespülten Schichten verteilt werden. In einem Kasten von 10×13 qcm Grundfläche und 30 cm Höhe werden z. B. 2×9 positive und 9 negative Platten eingebaut (Taschenzelle).

Das Plattensystem steht auf Hartgummileisten in einem aus einem Stück getriebenen Kasten aus vernickeltem Stahlblech, welcher innen mit einer dünnen Lage aus Hartgummi ausgelegt ist. Er ist verschlossen durch einen an seinem Rand mit ihm verschweißten Stahlblechdeckel, welcher von den Stromleitungen durch Hartgummidichtungen isoliert ist, und welcher ferner eine dicht abschließbare Füllöffnung und ein Ventil trägt. Letzteres schließt den sich entladenden

Akkumulator und seine Kalilauge tunlichst von der Luft ab und gestattet den beim Laden entweichenden Gasen den Austritt, und zwar durch eine besondere Vorrichtung so, daß das Verschleudern von Alkalitröpfchen vermieden wird.

Die aktive Masse besteht für die negativen Elektroden im wesentlichen aus einem Gemenge von feinverteiltem Eisen und etwas Quecksilberoxyd. Das Eisen wird durch Einwirkung von Wasserstoff auf mäßig erhitztes, sehr feinverteiltes Eisenoxyd hergestellt und durch Abschrecken mittels kaltem Wasser seiner pyrophorischen Eigenschaften beraubt. Es erhält hierbei eine Schutzdecke von Eisenoxyduloxyd, die ihm durch elektrolytische Reduktion, Formierung, im fertigen Akkumulator erst zu nehmen ist, wobei auch das Quecksilberoxyd reduziert wird.

Die aktive Masse der positiven Elektrode besteht aus gefälltem, grünem Nickelhydroxyd, welches, um ihm allseitig Strom zuzuführen, ursprünglich mit etwa 20 % seines Gewichtes feinschuppigen Graphits vermischt wurde. Für die Entladung der Zelle ist auch dieses Hydroxyd zunächst durch elektrolytische Oxydation zu höheren Nickeloxyden, vornehmlich dem schwarzen Ni_2O_3, zu formieren. Da, zum Unterschiede vom Bleisuperoxyd, die Sauerstoffverbindungen des Nickels den elektrischen Strom nur wenig leiten, ist es für die Kapazität, mit der sie ausgenutzt werden, von größter Bedeutung, daß sie allerseits von Leitern gut berührt werden. Darin besteht die Rolle des Graphitzusatzes. Für den Gebrauch des Sammlers bietet die Superoxydelektrode manche Schwierigkeiten, da das Superoxyd zumal bei zu hoher Außentemperatur leicht seine Kapazität stark vermindern kann, wahrscheinlich infolge von Schrumpfung seiner Oberfläche. Dem kann durch Zusatz von Lithiumhydroxyd zum Elektrolyten erfolgreich abgeholfen werden, doch bringt dieses Mittel sehr leicht ein starkes Aufblähen der Masse, d. h. die Gefahr inneren Kurzschlusses, mit sich. Um dem zu begegnen, hat Edison die Taschen als Behälter der Anodenmasse durch Röhrchen aus durchlochtem Stahlblech ersetzt, die noch durch mehrere Ringe versteift werden. In diese wird die Anodenmasse unter besonders starkem Druck eingepreßt. Dabei zeigte sich merkwürdigerweise, daß der Graphit als Leitmaterial nicht mehr brauchbar war; er mußte durch Nickel oder Kobalt ersetzt werden, welche durch Elektrolyse in sehr dünnen, leicht in Schüppchen zu zerteilenden Schichten zu erhalten sind und in alkalischer Lösung sich anodisch kaum oxydieren.



Figur 69.

Die Masse wird jetzt aus 60 Teilen Nickelhydroxydul, 20 Teilen Metallschüppchen und 20 Teilen Melasse oder ähnlichen aus dem fertigen Röhrchen durch Auslaugen wieder entfernbaren Stoffen hergestellt. Die Röhrchen werden in Rahmen senkrecht nebeneinander gereiht und bilden so die Anodenplatten. Durch diese Anordnung (Röhrenzelle) (Fig. 69) ist eine bessere Ausnutzung des Nickelhydroxyds und eine gute Lebensdauer der positiven Elektroden erreicht worden.

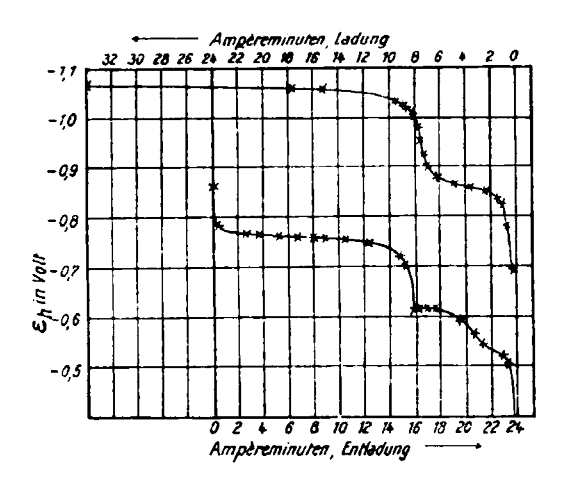
Ein wichtiger Unterschied der Nickelhydroxyde gegenüber dem Bleisuperoxyd liegt auch darin, daß dieses kristallin, jene amorph, den Kolloidfällungen nahestehend sind. Es werden also die Momente, welche eine feinere Verteilung solcher Stoffe bedingen, auch die Kapazität der mit ihnen hergestellten Elektroden steigern. Bekannt ist, daß mancherlei Suspensionen gerade in Alkalien in sehr feiner Verteilung erhalten bleiben, indem diese von ihnen adsorbiert werden, und daß dafür nicht allein die OH', sondern auch die Alkaliionen bestimmend sind, und zwar um so mehr, je niedriger ihr Atomgewicht ist. Man wird in dieser Richtung den Grund dafür suchen dürfen, daß nach den eben erwähnten Erfahrungen von Edison ein Zusatz von etwas Lithiumhydroxyd zum Elektrolyten für die Höhe und Konstanz der Kapazität der Anode von sehr großer Bedeutung ist. In der

Tat wird auch dieses Alkali vom Nickelhydroxyd stark adsorbiert. Diese Erfahrung ist für wichtige Gesichtspunkte bezeichnend, die bei der elektromotorischen Betätigung amorpher Stoffe in Betracht kommen.

Als Elektrolyt dient 20prozentige Kalilauge, welche von Verunreinigungen, insbesondere Chloriden oder Kieselsäure, möglichst freizuhalten und vor der Kohlensäure der Luft tunlichst zu schützen ist. Da, wie noch zu erläutern ist, ein beträchtlicher Teil der Ladung unter Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung geschieht, ist für häufiges Nachfüllen der Zellen mit reinem Wasser zu sorgen.

Für die Darlegung der im Eisensammler elektromotorisch wirkenden Vorgänge seien diese für die beiden Elektroden gesondert betrachtet.

Auch reinstes, pulverförmiges Eisen ist in Kalilauge nicht ohne weiteres elektromotorisch wirksam; es verliert aber hier seine Passivität, sobald an ihm, am besten elektrolytisch, auch nur für kurze Zeit Wasserstoff entwickelt wird. Die Entladung so vorbereiteten Eisens erfolgt in zwei Stufen, wie Figur 70 veranschaulicht. In der ersten von ihnen führt der Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ das Eisen in Ferrohydroxyd über. Dieses umkleidet das zurückbleibende Metall immer dichter, so daß dieses schließlich nicht mehr genügend mit dem Elektrolyten in Berührung bleibt und sein Potential rasch sinkt. Da es aber dabei nur wenig herabzugehen braucht, um den Betrag des Potentials von Ferrohydroxyd in Kalilauge zu erreichen, so wird der Potentialabfall, nachdem er etwa 0,12 Volt durchlaufen hat, durch Eintritt des Vorganges



Figur 70.

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$$

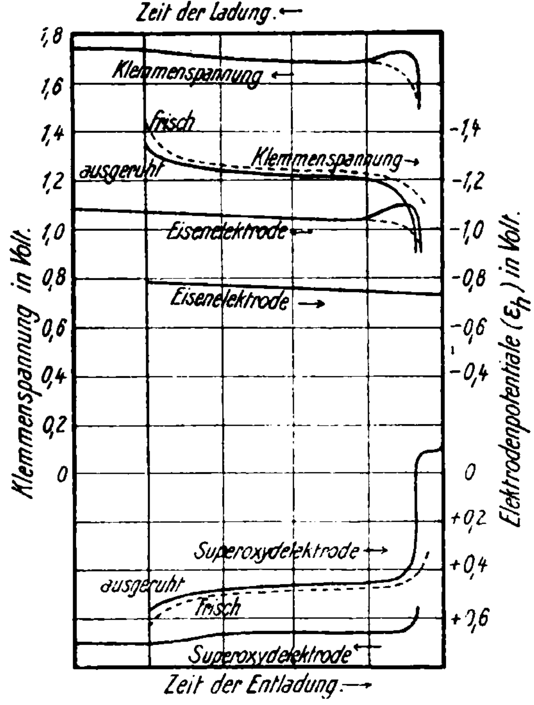
aufgehalten: in der zweiten Stufe entsteht Ferrioxyd. Dabei aber zerreißt die das Eisen umkleidende Hülle von Ferrohydroxyd, das Metall trifft dann unter Kalilauge mit Ferrioxyd zusammen und bildet damit aufs neue Ferrohydroxyd. Dieser Vorgang verläuft für fein verteiltes Eisen offenbar schneller als dessen unmittelbarer elektromotorisch wirksamer Uebergang in Ferrohydroxyd; dadurch erlangt die zweite Stufe eine meist beträchtliche Kapazität und verschwindet auch in ihr metallisches Eisen, während Ferrioxyd entsteht, und zwar so lange, bis die das Metall immer dicker umkleidenden Hüllen seiner Sauerstoffverbindungen die Berührung neu entstehenden Oxydes mit Eisen verhindern, und unter weiterem Aufbrauch von Ferrohydroxyd das Potential schnell abfällt. Vorher zeigt die Kurve Figur 70 noch eine kurze aber deutliche Einbiegung: eine dritte Entladungsstufe. Diese rührt daher, daß Ferrohydroxyd in Berührung mit Kalilauge, je nach der Berührungszeit, zwei Formen annehmen kann, die sich mit um etwa 0,08 bis 0,09 Volt verschiedener Spannung entladen; die Entladung der weniger negativen Form geschieht in der kurzen dritten Stufe;[1]) vergl. hierzu auch Kap. 11, 2c, II*a*.

Bei der Ladung einer so entladenen Eisenelektrode steigt das Potential, wie es die Ladekurve für Eisen in Figur 70 zeigt, sehr bald auf Werte an, welche

[1]) Durch den Eintritt des Wechsels zwischen beiden Formen des Ferrohydroxyds ist wahrscheinlich auch die Rückläufigkeit der Entladungskurve der Eisenelektrode beim Eintritt der zweiten Stufe verursacht; vgl. über das elektromotorische Verhalten der beiden Formen des $Fe(OH)_2$ O. Pattenhausen, Dissert. Dresden 1914.

etwas unedler liegen als die der Entladung der ersten Stufe; es wird dabei, wie die Analyse lehrt, das Ferrioxyd bis zum metallischen Eisen reduziert, jedenfalls deshalb, weil seine Reduktion zum Ferrohydroxyd so träge verläuft, daß sie selbst einer kleinen Stromdichte nicht genügt, so daß das Kathodenpotential schnell ansteigt und nun das Ferrioxyd vom Strome alsbald zu Eisen weiter reduziert wird. Wenn der Vorrat an Eisenoxyd abnimmt, steigt das Potential der Ladung rasch auf eine zweite Stufe: es tritt Wasserstoffentwicklung ein, und diese begleitet bei etwa gleichbleibendem Potential stets die Reduktion von Ferrohydroxyd zu Eisen.

Diese zweite Stufe der Ladung tritt an einer Eisenelektrode oft schon ein, ehe noch die in der zweiten Entladungsstufe von dieser abgegebene Strommenge ihr wieder zugeführt ist. Es geschieht das um so früher, je vollständiger das Eisen sich oxydiert hatte, je feiner es verteilt war, also immer an Eisenelektroden des Eisenakkumulators. In solchem Falle bleibt auch bei Anwendung eines großen Stromüberschusses zur Wiederaufladung die für eine neue Entladung erreichbare Kapazität der Eisenelektrode hinter der aus frischem Eisenpulver bereiteten zurück. Dies geschieht wahrscheinlich deshalb, weil nach weitgehender Oxydation die einzelnen Teilchen bei der Ladung sich mit einer die weitere Reduktion der darunter liegenden Masse erschwerenden Schicht von metallischem Eisen umkleiden. Hat aber die Entladung nur in der ersten Stufe stattgefunden, befindet sich also im Innern auch kleiner Teilchen noch reichlich Metall, so treten solche Kapazitätsverluste nicht ein. Man kann aus diesen Gründen eine aus irgendwelchen Eisenoxyden und Graphit hergestellte Eektrode durch elektrolytische Reduktion nur schwer durch häufiges Laden und Entladen formieren und ist deshalb für die erste Herstellung der aktiven Masse der Eisenelektrode auf die Reduktion der Oxyde durch Wasserstoffgas in der Hitze angewiesen. Andererseits muß man es aus den angeführten Gründen vermeiden, daß bei der Entladung des Eisensammlers die Eisenelektrode die erste Stufe überschreitet, eine Maßnahme, die auch schon im Hinblick auf die Hochhaltung der Klemmenspannung geboten ist. Um dies zu sichern, wird der Eisenelektrode ein im Vergleich zur Kapazität der Zelle bedeutender Ueberschuß an aktiver Masse erteilt. Aber auch trotzdem würde bei großer Stromdichte, selbst wenn diese nur vorübergehend herrschte, die zweite Entladungsstufe des Eisens leicht schon in frühen Stadien der Entladung hervortreten, wenn man nicht die Aktivität des Eisens besonders hoch erhielte. Ein Mittel hierzu bietet der der Eisenelektrode erteilte Zusatz von Quecksilber, welcher daher für ihre praktische Benutzung von größter Bedeutung ist. Dieser Quecksilbergehalt der Eisenelektrode ist auch die Ursache, daß die Ladespannung des Eisenakkumulators anfangs durch einen Höchstwert geht, wie die Ladekurven in Figur 71 zeigen. Denn so lange es für den Wasserstoff noch an freigelegtem Eisen fehlt, muß dieser am Quecksilber entweichen und braucht dazu eine höhere Spannung als am Eisen (vgl. Kap. 10, 1).



Figur 71.

Die Kapazität des Eisensammlers wird hiernach durch die positive Elektrode, also durch das Nickelsuperoxyd bestimmt, welches bei der Formierung bzw. Ladung aus dem Nickelhydroxydul entsteht. Wie oben (S. 219) schon erörtert, geht diese Verbindung bei der elektrolytischen Oxydation zunächst in Nickeldioxyd, NiO_2, über, und dieses zerfällt dann langsamer unter Sauerstoffabgabe in Nickelsesquioxyd: $4\,NiO_2 \rightarrow 2\,Ni_2O_3 + O_2$. Das primäre Oxydationsprodukt NiO_2 bestimmt das Potential der in der Ladung befindlichen Elektrode; der von ihm abgegebene Sauerstoff wird anfangs noch vom $Ni(OH_2)$-Ueberschuß verbraucht, tritt aber, wenn dieser abnimmt, in immer zunehmendem Maße frei auf, jedoch ohne erhebliche Steigerung des Potentials. Wird die weitere Ladung unterbrochen, wenn die Sauerstoffaufnahme der Elektrode nur noch gering ist, so enthält diese auf 1 Atom Ni mindestens 0,55 Atome aktiven Sauerstoff, während Ni_2O_3 deren nur 0,50 verlangt. Es bleibt also ein recht erheblicher Betrag von NiO_2 in der Elektrode, und im Ruhestande der Elektrode geht er unter Sauerstoffentwicklung und stetigem Potentialrückgang um mehr als 0,1 Volt in Ni_2O_3 über. Letzteres ist hiernach die Hauptquelle, bzw. nach 1- bis 2 tägiger Ruhe der Zelle nach der Ladung praktisch die einzige Quelle der Stromabgabe der positiven Elektrode des Eisensammlers. Im letzteren Falle ist deren Entladespannung eine nur wenig veränderliche, während die einer frisch geladenen Superoxydelektrode in der ersten Zeit der Entladung höher liegt, stärker veränderlich ist und erst allmählich auf den normalen Wert herabgeht; Figur 71 veranschaulicht dies. In dieser ist der Verlauf der (unter Vermittlung der Normalkalomelelektrode und Zwischenschaltung gesättigter Chlorkaliumlösung gemessenen) Potentiale der beiden Elektroden des Eisensammlers bei Entladung und Ladung für die Nickelsuperoxydelektrode wie für die Eisenelektrode wiedergegeben; auch den Verlauf der Klemmenspannung der Zelle bei 18° kann man verfolgen. Man erkennt, daß auch die Entladungskurve des Superoxyds nach einem Potentialabsturz von 0,5 Volt zu einer zweiten Entladungsstufe von nur geringer Kapazität führt; über den sie veranlassenden Vorgang bestehen noch Zweifel; vor ihrem Eintritt, bei 1,1 bis 1,0 Volt Spannung, beendet man die Entladung des Eisensammlers.

Das in einer Nickelsuperoxydelektrode entstehende Ni_2O_3 enthält im lufttrockenen Zustande 1,2 Mol H_2O, hat also jedenfalls nicht die Formel $Ni(OH)_3$.[1]) Die stromliefernden Vorgänge bei der praktischen Benutzung des Eisensammlers lassen sich daher — wenn man von der immer wieder von selbst verschwindenden Zwischenstufe NiO_2 hierbei absieht — in die Gleichung

$$Fe + Ni_2O_3,\ 1{,}2\,H_2O + 1{,}8\,H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2 + 2\oplus + 2\ominus$$

und das Schema

$$\begin{array}{ccccccccccccc}
 & & \underline{Fe} & & & & & & \underline{1{,}8\,H_2O} & + & \underline{1{,}2\,H_2O,\ Ni_2O_3} & & \\
 & & \downarrow\uparrow & & & & & & & & \downarrow\uparrow & & \\
 & & & & & & & & 6\,OH' & + & 2\,Ni^{\cdots} & & \\
\leftarrow & & & & & & & & & & \downarrow\uparrow & & \rightarrow \\
2\ominus & + & Fe^{\cdot\cdot} & + & 2\,OH' & + & 2\,K^{\cdot} & + & 2\,OH' + 4\,OH' & + & 2\,Ni^{\cdot\cdot} & + & 2\oplus \\
\rightarrow & & \downarrow\uparrow & & & & & & & & \downarrow\uparrow & & \leftarrow \\
 & & \underline{Fe(OH)_2} & & & & & & & & \underline{2\,Ni(OH)_2} & &
\end{array}$$

zusammenfassen. Diese Vorgänge ergeben im ausgeruhten Akkumulator für 20prozentige Kalilauge bei 18° eine EMK von 1,36 Volt, also erheblich weniger als der Bleisammler.

Wenn auch beim Eisensammler vom Elektrolyten der gelöste Stoff an den stromliefernden Vorgängen nicht anders teilnimmt, als daß er den Uebergang der OH' von der anodischen in die kathodische Masse vermittelt, aber jeden-

[1]) Vgl. J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Ch. **13**, 283 (1896); **18**, 14 (1898); **20**, 185 (1899).

falls als solcher nicht verschwindet, so tut dies doch, wie man erkennt, das Lösungsmittel; in ihm gehört also das Wasser zur aktiven Masse. Hier aber führt die Entladung zu einer Konzentrierung, die Ladung zu einer Verdünnung des Elektrolyten, wie es auch an den, freilich kleinen, Aenderungen seines spezifischen Gewichtes festzustellen ist. Nach einer Ueberlegung ähnlich der oben über den Bleisammler angestellten ergibt sich dann, daß beim Eisensammler eine Konzentrierung des Elektrolyten eine Verminderung seiner EMK zur Folge hat. Hier hat bei der Entladung die chemische Energie der aktiven Massen der Elektroden außer der elektrischen Energie für 1 F die zur Konzentrierung der Kalilauge um 0,9 Mol H_2O erforderliche osmotische Energie zu liefern. Bezeichnet man mit p_1 und p_2 die Dampfdrucke der Kalilauge vorher und nachher, so könnte letztere Arbeit auch durch isotherme Destillation von 0,9 Mol H_2O von p_1 auf p_2 verrichtet werden. Daraus ergibt sich für die Aenderung der EMK (Δ_E), welche durch Verdünnung der Kalilauge vom Wasserdampfdrucke p_2 auf den Druck p_1 zu gewinnen ist:

$$\Delta_E = 0{,}9 \cdot 0{,}0002\, T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Die Ableitung dieser Formel, die der für den Bleisammler entwickelten (S. 247) entspricht, hat die Umkehrbarkeit des Eisensammlers zur Voraussetzung. Da aber auch bei ihm die von dieser abweichenden Erscheinungen nur wegen der zu geringen Geschwindigkeit der Umkehrungen der Entladungsvorgänge eintreten, darf für äußerst kleine Stromstärken auch der Eisensammler wohl als umkehrbar gelten. In der Tat sind Werte von Δ_E beobachtet, die mit den berechneten befriedigend übereinstimmen:

Konzentration der KOH	2,8-n / 5,3-n	2,75-n / 4,7-n
Δ_E in Millivolt ber.	3,0	2,3
gef.	2,8	2,3

Diese Aenderungen der EMK des Eisensammlers sind — gemäß der sehr viel geringeren Konzentrationsverschiebung durch die in ihm sich abspielenden Vorgänge — wesentlich geringer als die entsprechenden Aenderungen beim Bleisammler. Praktisch sind sie zu vernachlässigen, und kann der Elektrolyt auf das geringe Maß beschränkt werden, wie es der Stromleitung zwischen den Elektroden genügt; theoretisch aber ergibt sich, daß auch der Eisensammler kein vom Elektrolyten unabhängiger Sammler ist, wie er es wäre, wenn für die Vorgänge in ihm eine Gleichung wie $Fe + 2\,Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$ gültig wäre.

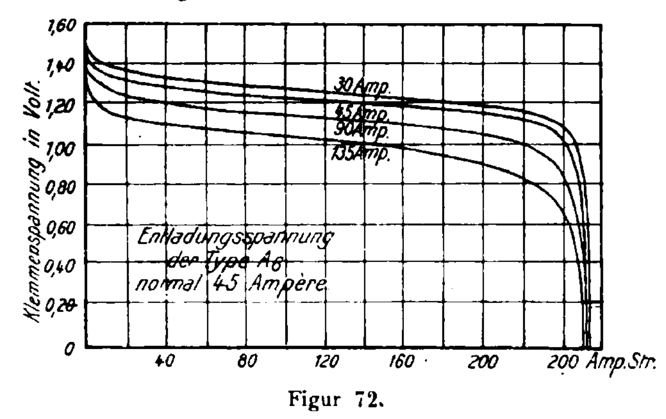
Vom Ideal des umkehrbaren Verhaltens *bei der praktischen Benutzung* ist, wie Figur 71 zeigt, der Eisensammler erheblich weiter entfernt als der Bleisammler. Die Ladung der Eisenelektrode erfolgt nicht ohne Wasserstoffentwicklung, und später gesellt sich dieser die Sauerstoffentwicklung am Superoxyd hinzu. Erfahrungsgemäß ist bei einer Stromstärke von 0,25 Ampere auf beide Seiten einer 1,25 × 7,5 qcm großen negativen Tasche ein „Taschenakkumulator" in 3¾ Stunden großenteils geladen; bei der Entladung mit ¾ jener Stromstärke bis 1,0 Volt liefert er fast ¾ der vorher ihm zugeführten Strommenge als seine „*normale*" *Kapazität*; diese erhält er also mit einem *Nutzeffekt der Strommenge* von 72 %. Dabei gibt er eine mittlere Klemmenspannung von 1,23 Volt. Da aber die gedachte Ladung mit einer mittleren Spannung von 1,73 Volt verläuft, ist der *Energienutzeffekt* unter den erwähnten Arbeitsbedingungen etwa 52 %. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß

die angenommene Ladestrommenge eine willkürlich begrenzte ist. Erforderlichenfalls kann die Anode, wenn auch mit geringer Stromausbeute, also unter weiterer Verminderung des Nutzeffektes eine noch erheblich größere Kapazität erlangen, während umgekehrt, unter Verzicht auf einen Teil der Kapazität, der Nutzeffekt sehr gesteigert werden kann, da die Stromausbeute in den ersten Teilen der Ladung weit besser ist als in den späteren.

Dieses für die richtige Würdigung des Eisensammlers wichtige, von dem des größtenteils mit theoretischer Stromausbeute zu ladenden Bleisammlers stark abweichende Verhalten wird durch die folgenden Zahlen erläutert; sie beziehen sich auf eine Zelle mit 9 negativen und 18 positiven Platten von je 24 Taschen, ihre normale Ladung geschieht mit 65, ihre normale Entladung mit 45 Ampere.

Ladung				Entladung				Nutzeffekt	
Stromstärke in Amp.	Zeit in Stunden	Mittlere Spannung in Volt	Zugeführte Amp. Std.	Stromstärke in Amp.	Zeit in Stunden	Mittlere Spannung in Volt	Entnommene Amp. Std.	nach Amp. Std.	nach Wattstunden
65	2	1,67	130	45	$2^2/_3$	1,25	119	92	68
65	$3^3/_4$	1,73	244	45	$3^5/_6$	1,23	175	72	52
65	10	1,77	650	45	$5^1/_{10}$	1,23	233	36	25
22	10	1,65	220	17,5	10	1,25	175	80	60

Dem verhältnismäßig niedrigen Nutzeffekt steht, diesen Mangel zum Teil ausgleichend, die große Unempfindlichkeit der Kapazität des Eisensammlers gegen starke und häufige Schwankungen in der Entladestromstärke gegenüber, also die Möglichkeit, eine bestimmte Kapazität auch unter sehr unregelmäßigen und wechselnden Entladungsverhältnissen voll ausnutzen zu können; Figur 72 erläutert diese Eigenart des Eisenakkumulators.



Figur 72.

Ein gewisser Nachteil des Eisensammlers besteht dagegen darin, daß seine Ladung nicht mit beliebig kleiner Stromstärke geschehen kann, wie es z. B. bei der Aufladung von Lichtbatterien in Eisenbahnzügen erwünscht ist. Der Grund liegt darin, daß die Ladung der Eisenelektrode bei kleiner Stromdichte mit zu geringer Stromausbeute vor sich geht. Diese kann aber, wie W. Jungner gefunden hat,[1]) auch für diesen Fall sehr gesteigert werden durch Zumischung von Cadmium zum Eisen. Zu diesem Zwecke wird aus einer fast gesättigten Lösung von Ferrosulfat und Cadmiumsulfat mit $D_K = 0{,}1$ Amp./qcm ein pulvriges Gemisch beider Metalle (mit z. B. gleichen Teilen von ihnen) kathodisch abgeschieden und nach dem Trocknen und Pulvern in die negativen Taschen eingepreßt. Die Erleichterung des Reduktionsvorganges an dieser Metallmischung zeigt sich auch darin, daß die Ladung großenteils ohne Wasserstoffentwicklung bei etwa 1,5 Volt vonstatten geht und erst in ihrem letzten Teil

[1]) D. R. P. 229542.

1,8 Volt Klemmenspannung verlangt. Bei 75 % Stromnutzeffekt steigt dabei der Energienutzeffekt auf 57 %, da die Entladung vom Cadmiumzusatz unbeeinflußt verläuft. Der Cadmiumzusatz bedeutet also eine beträchtliche Verbesserung des Eisensammlers, soweit er bei dem immerhin spärlichen Vorkommen dieses Metalles für eine Anwendung im großen Stile möglich ist.

In mechanischer Hinsicht bietet die Verwendung des leichten, elastischen und festen Stahls an Stelle des schweren, biegsamen und wenig festen Bleis dem Eisensammler manche Vorteile. Zwar ist sein anfänglicher Vorsprung in bezug auf die von der Gewichts- und der Raumeinheit aufzunehmende Energiemenge durch die Fortschritte des Bleisammlers wieder reichlich eingeholt worden, da der Eisensammler hierbei durch seine niedrige EMK im Nachteil ist; die folgende Uebersicht zeigt den gegenwärtigen Stand in dieser Hinsicht.

	Edisonakkumulator			Bleisammler			
	Taschenzelle Type $H\,27$		Röhrenzelle Type A_4	der Akkumulatorenfabrik A.-G. Type Ky 285/h4		von GOTTFR. HAGEN Type L 110	
	5-stünd.	4-stünd.	5-stündige	5-stünd.	4-stünd.	5-stünd.	4-stünd.
	Entladung		Entladung	Entladung		Entladung	
Kapazität in Amp. Std.	178	175	150	195	183	180	170
Mittlere Spannung in Volt	1,24	1,27	1,2	2,0	2,0	1,96	1,94
Gewicht in kg	8,50		6,05	13		10,9	
Außenmaße in mm	102×128×310		66×128×315	66×196×390		93×148×280	
Wattstunden auf 1 kg	26,0	25,3	29,7	30	28	32,4	30,0
Wattstunden auf 1 l	54,5	53,0	67,7	77	71	91,6	84,8

Während im Bleisammler für Traktionszwecke 1 Kilowattstunde von 32 kg Gewicht aufgenommen wird, beträgt hiernach für den Eisensammler das entsprechende Gewicht 33 kg, doch ist es bereits möglich gewesen, es auf 28 kg zu vermindern. Es erscheint hier aber nicht ausgeschlossen, daß es gelingen kann, auch dieses Gewicht noch auf die Hälfte herabzusetzen, wenn es auf Grund weiterer Forschungen zu erreichen wäre, den heute noch erforderlichen sehr großen Ueberschuß an aktiver Masse, zumal an Eisen, erheblich zu vermindern und das Gewicht der Stahlblechrahmen und -taschen sowie, durch bessere Separatoren, die Plattenabstände und damit die Menge der Kalilauge herabzusetzen.[1]) Hier ist also für die Forschung und die konstruktive Verbesserung ein noch weit größerer Spielraum als beim Bleisammler; für die Entwicklung der Transportmittel wäre ein Fortschritt in der Ausnutzung dieses Spielraums von größter Bedeutung.

Das wäre um so mehr der Fall, als schon heute der Edisonakkumulator, zumal bei Benutzung der Röhrenanode, dem leichten Bleisammler in bezug auf Dauerhaftigkeit erheblich überlegen ist. Bei Benutzung in Fahrzeugen werden schon für eine Taschenzelle 600 Ladungen gewährleistet, ohne daß ihre Kapazität um mehr als 15 % herabgeht; im Gebrauch ist diese Zahl bei der Taschenzelle schon überschritten, freilich auch mehrfach nicht innegehalten worden, für die Röhrenzelle aber ist sie wohl nur als unterste Grenze der sicher zu erreichenden Lebensdauer anzusehen.

Ob der Preis, zu welchem der Edisonakkumulator gewinnbringend hergestellt

[1]) L. STRASSER, E. T. Z. 1916, 326.

werden kann, gegenüber dem Bleisammler im richtigen Maß zu halten ist, kann die von EDISON auf das sorgfältigste für alle Einzelteile seiner Zelle maschinell durchgebildete Fabrikation erst bei längerem Betriebe im großen Maßstabe dartun. In Europa haben die aus dem Vorangehenden erhellenden Schwierigkeiten in der Herstellung und im Gebrauch der Edisonzelle die Fabrikation noch nicht über einen recht bescheidenen Umfang hinauskommen lassen; hier wird auch an der von W. JUNGNER dem Eisensammler erteilten Ausgestaltung eifrig gearbeitet. Größer scheint der bisherige Erfolg der Edisonzelle in Nordamerika zu sein.

Während für ortsfeste Batterien der Eisensammler mit Rücksicht auf seine geringere und verhältnismäßig stärker schwankende Spannung dem Bleisammler wohl das Feld überlassen muß, liegen für die Benutzung in Fahrzeugen die Verhältnisse für ihn günstiger. Bei der großen Mannigfaltigkeit der Unterschiede beider Sammler könnte freilich ein sicheres vergleichendes Urteil nur auf Grund systematischer, längerer Versuchsreihen im Traktionsgebrauch selbst erhalten werden, die noch nicht vorliegen; vermutlich würde sich, wie so oft, herausstellen, daß von den sehr wechselnden Bedürfnissen der Technik die einen von diesem, die anderen von jenem Sammler besser befriedigt werden.

Kapitel 9.

Allgemeine Theorie der Elektrolyse.

1. Polarisationsspannung und Zersetzungsspannung.

Im vorangehenden Kapitel wurde der Weg näher erörtert, auf welchem chemische Umsetzungen elektrische Energie liefern können. Führt man eine Elektrolyse aus, so wird für sie elektrische Energie erforderlich sein, welche, wie wir oben (S. 63 und 94) sahen, nach ihrem Spannungsbetrage dem Energieabstand zwischen den zu entladenden Ionen und den daraus entstehenden freien Elementen entspricht.

Haben wir z. B. eine Zinkchloridlösung, und tauchen in diese zwei Platinbleche, so wird zwischen diesen keine dauernde Potentialdifferenz bestehen. Machen wir nun aber durch Stromzufuhr von außen diese Bleche zu Elektroden und lassen an der Kathode sich Zink niederschlagen und an der Anode Chlor auftreten, und unterbrechen nun für einen Augenblick den elektrolysierenden Strom, so zeigt ein an die Elektroden angelegtes Voltmeter, daß zwischen ihnen ein erheblicher Spannungsunterschied besteht, welcher einen dem ursprünglichen Strom entgegengesetzten zu erzeugen vermag. Durch die Einwirkung des elektrolysierenden Stromes wurde die Kathode eine Zink- und die Anode eine Chlorelektrode, welche nach Unterbrechung des elektrolysierenden, des Primärstromes, ein galvanisches Element bilden und in den durch das Voltmeter geschlossenen Stromkreis sekundären Strom senden. Die Stelle, an welcher vorher der elektrolysierende negative Strom eintrat, ist aber in diesem Element die Austrittsstelle der negativen Elektrizität.

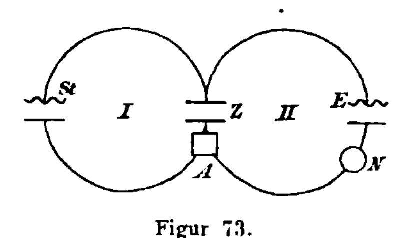
Während der Elektrolyse ist dieses galvanische Element dem von außen kommenden Strome dauernd entgegengeschaltet; seine elektromotorische Kraft schwächt also die Stromstärke, welche durch das an den Klemmen des Bades wirkende, oben (S. 95) als Klemmen- oder Badspannung *Bd* bezeichnete Spannungsgefälle hervorgerufen wird. Diese *Bd* ergab sich zu

$$Bd = E + JW,$$

worin E die den chemischen Arbeitsleistungen an den Elektroden entsprechende Spannung bedeutet. Man sieht, der Betrag von E ist durch die EMK des während und infolge der Elektrolyse sich gegen den elektrolysierenden Strom schaltenden galvanischen Elementes gegeben. Dessen EMK kommt dadurch zustande, daß die vom Strome aus dem Elektrolyten erzeugten Stoffe in jedem Augenblick bestrebt sind, wieder in Gestalt von Ionen in den Elektrolyten zurückzukehren; die fortwährende Ueberwindung dieses Strebens ist aber die chemische Arbeit, welche bei der Elektrolyse zu leisten ist. Die dieser Arbeit entsprechende Spannung E wird als die Polarisationsspannung oder die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes bezeichnet. Die Beziehung der Polarisationsspannung zur chemischen Arbeit ist von H. v. HELMHOLTZ erkannt worden.

Die Bestimmung der Polarisationsspannung kann zunächst etwa so geschehen, wie es der oben erörterte Versuch andeutete: Man legt an die

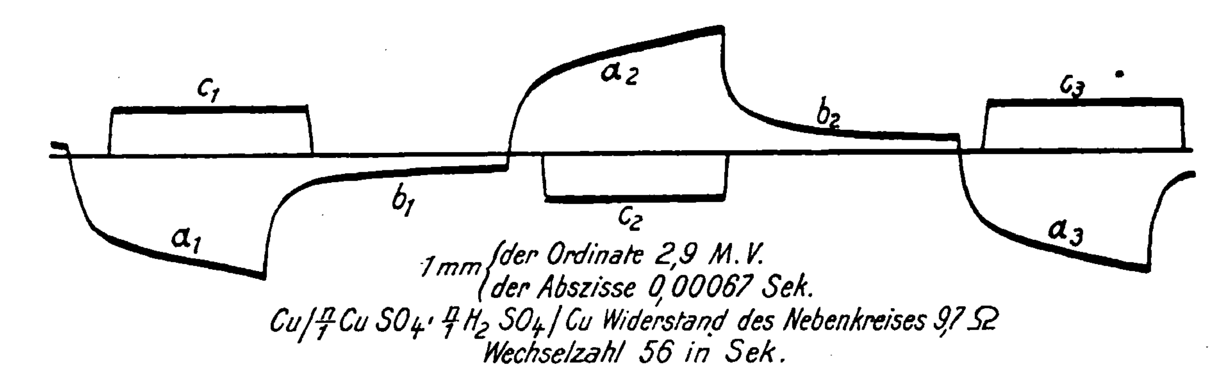
Klemmen der Zelle ein empfindliches und sehr gut gedämpftes Voltmeter von mindestens einigen Hundert Ohm Eigenwiderstand an und liest unmittelbar nach Stromunterbrechung die Spannung ab, welche jetzt vom Voltmeter angezeigt wird. Der so gefundene Wert, streng genommen auch nur die Klemmenspannung des Polarisationsstromes, ist nur dann ein ungefähres Maß der gesuchten Größe, wenn die Kapazität der Elektroden groß genug ist, daß die zur Speisung des Voltmeterstromes erforderlichen Substanzmengen hinreichend auf den Elektroden vorhanden sind; gasentwickelnde Elektroden müssen hierfür platiniert sein. Alsdann ist das Verfahren für Annäherungsmessungen sehr bequem. Genauer und zuverlässiger ist es, wie Figur 73 zeigt, den elektrolysierenden Strom in Stromkreis I durch einen schnellschwingenden Stimmgabelunterbrecher A oft und jedesmal auf ganz kurze Zeit zu unterbrechen und letzteren so einzurichten, daß von ihm in den Augenblicken dieser Unterbrechungen stets der zur Messung der Polarisationsspannung der Zelle Z dienende Stromkreis II geschlossen wird; in diesem sind E eine zur Kompensation gegengeschaltete, bekannte und zu verändernde EMK und N ein als Nullinstrument dienendes Elektrometer.



Figur 73.

Die Polarisationsspannung einer Zelle hat erfahrungsgemäß während einer Elektrolyse auch bei konstanter Stromstärke und Temperatur keinen ganz unveränderlichen Wert, sondern pflegt mit der Zeit mehr oder weniger anzusteigen.

Zur Untersuchung dieser, oft außerordentlich rasch verlaufender Aenderungen und zugleich zum genauen Studium zumal kleiner Polarisationsspannungen bedient man sich des Oszillographen.[1]) Man kann diesen als ein Galvanometer bezeichnen, dessen Spule so empfindlich und zugleich von so geringer Trägheit ist, daß sie auch sehr schnellen Aenderungen der Stromstärke, z. B. solchen, die sich in 0,0001 Sekunde vollziehen, mit ihrem Ausschlage zu folgen vermag; diese Spule wird von einer einzigen sehr leichten und beweglichen Stromschleife ge-



Figur 74.

bildet, die ein Spiegelchen trägt. Wird dieses beleuchtet und läßt man den reflektierten Lichtstrahl auf ein rasch sich bewegendes photographisches Papier treffen, so werden sich auf diesem die Ausschläge der Spule und deren etwa eintretende zeitliche Aenderungen als Lichtlinien aufzeichnen. Zur Messung von Polarisationsspannungen legt man die Meßschleife des Oszillographen ähnlich einem Span-

[1]) M. Le Blanc, Abhdlg. d. Buns.-Ges. 3 (1910).

nungsmesser im Nebenschluß an die Klemmen der Zelle. Man betreibt die Elektrolyse zweckmäßig mit einem Strome, dessen Richtung in kurzen Zeitabschnitten wechselt, doch so, daß jedem Stromstoß eine gleichlange Strompause folgt. In dieser ist dann die Zelle durch die Meßschleife kurz geschlossen, und die eingetretene Polarisation der Elektroden kann einen Polarisationsstrom durch die Meßschleife senden. Auf dem photographischen Papier gibt sich dabei das Vorhandensein z. B. einer schwachen Polarisationsspannung durch Aufzeichnen von Kurven zu erkennen, wie sie Figur 74 anzeigt. Die horizontale Mittellinie zeichnet sich auf, wenn die Zelle nicht eingeschaltet ist; bei Stromdurchgang in der einen oder anderen Richtung erhält man die Kurven a_1, a_2, a_3 usf., während nach Abstellung des elektrolysierenden Stromes der Polarisationsstrom die Kurven b_1, b_2 usf. ergibt. Durch Anlegung bekannter Spannungen an die Meßschleife und einen bekannten ihr vorgeschalteten Widerstand kann man die Apparatur eichen, um aus den Abständen von *a* oder *b* von der Mittellinie den Betrag der Spannungen zu ermitteln, denen sie entsprechen. Dieser ist für *a* der der Badspannung; zur Auffindung von *E* muß man *JW* kennen. Dazu ermittelt man *W* des Bades, bringt an dessen Stelle einen induktionsfreien Drahtwiderstand und wiederholt die Bestimmung mit der vorher gebrauchten Stromstärke. Dabei erhält man die Linien c_1, c_2, c_3 usf., deren Abstand von *a* den Betrag von *E* ergibt. Endlich ergibt die Geschwindigkeit des photographischen Papiers, welche Zeit 1 mm der Mittellinie bedeutet, wie lange Zeit also zum Zustandekommen einer gewissen Aenderung im Verlaufe von *a* oder *b* erforderlich ist.

Die Aenderungen der Polarisationsspannung mit der Stromstärke, der Temperatur und der Zeit sind mannigfacher Art; wir werden davon noch eingehend zu handeln haben. Um aber die einfachsten Gesetze der Elektrolyse zu ermitteln, werden wir gut tun, von diesen zusätzlichen Aenderungen zunächst abzusehen und den von ihnen tunlichst freien Wert der Polarisationsspannung zu betrachten, welcher allein durch den Mindestbetrag der bei der Elektrolyse einer Lösung an den Elektroden vor sich gehenden chemischen Energieänderungen bedingt ist. Diesen für eine gegebene Lösung konstanten Mindestwert der Polarisationsspannung nennt man die Zersetzungsspannung der Lösung. Auf die theoretische Bedeutung dieser Größe hat M. Le Blanc nachdrücklich hingewiesen und die sie beherrschenden Gesetze festgestellt. Erst damit war auf der von v. Helmholtz gegebenen Grundlage eine eingehendere Theorie der Elektrolyse angebahnt.

Bezeichnet *J* eine kleine Stromstärke, welche noch keine merkliche Steigerung der Polarisationsspannung *E* über die Zersetzungsspannung *Z* hervorruft, so ist $E = Z$. Dann wird die Badspannung $Bd = Z + JW$, d. h. $J = \frac{Bd - Z}{W}$; hieraus folgt, daß $J = O$ wird, wenn $Bd = Z$ ist. Es kann also die Zersetzungsspannung einer Lösung auch als diejenige Spannung gekennzeichnet werden, welche mindestens an zwei in diese Lösung tauchende, unangreifbare Elektroden von außen angelegt werden muß, damit zwischen ihnen dauernder Stromdurchgang, und mit ihm Elektrolyse, eintritt.

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung irgendeiner Lösung geschieht in einfachster Weise nach Le Blanc dadurch, daß als Elektroden zwei kurze, glatte und ausgeglühte Platindrähte benutzt werden, und an sie eine allmählich zu steigernde und etwa durch ein angeschaltetes Voltmeter zu messende Spannung gelegt wird, während gleichzeitig im Stromkreis ein Galvanometer von geeigneter Empfindlichkeit vorhanden ist. Solange die angelegte Spannung noch nicht zur Lieferung der bei der Elektrolyse gebrauchten Arbeit ausreicht, zeigt das Galvanometer keinen dauernden Stromdurchgang an. Sobald aber die Zersetzungsspannung nur ein wenig überschritten ist, schlägt das Galvanometer dauernd aus, und die Ausschläge wachsen schnell, wenn die angelegte Spannung

immer mehr über die Zersetzungsspannung emporsteigt. Auf diese Weise fand Le Blanc [1]) folgende Zersetzungsspannungen für normale Lösungen:

$ZnSO_4$	2,35 (2,55) Volt	$Pb(NO_3)_2$	1,52 (1,96) Volt
$CdSO_4$	2,03 (2,25) „	$CuSO_4$	— (1,49) „
$NiSO_4$	2,09 — „	$AgNO_3$	0,70 (1,04) „
$NiCl_2$	1,89 — „	H_2SO_4	1,67

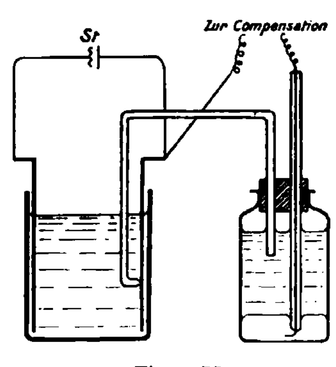
Diese Werte sind, da, wie wir noch sehen werden, die zur anodischen Sauerstoffentwicklung erforderlichen Arbeitsbeträge erheblich wechseln, mit mancherlei Unsicherheiten behaftet. Auf einem anderen Wege hat H. Jahn [2]) die Zersetzungsspannungen von Metallsalzlösungen gegenüber sauerstoffbeladenem, platiniertem Platin gefunden. Seine Messungen sind wegen der abweichenden Beschaffenheit der Anode nicht ganz übereinstimmend mit Le Blancs Werten und ihnen in Klammer beigefügt.

2. Die Elektrodenpotentiale beim Eintritt der Elektrolyse.

Die bei einer Elektrolyse zu leistende chemische Arbeit setzt sich additiv zusammen aus den Beträgen für die an den beiden Elektroden zu vollbringenden Einzelarbeiten. Wenn wir die Zersetzungsspannung als die EMK eines dem elektrolysierenden Strome entgegengeschalteten Elementes ansehen, so wissen wir ja, daß diese EMK aus der Summe der Einzelpotentiale der Elektroden sich ergibt.

Es ist nun von größter Bedeutung, auch die an den stromdurchflossenen Elektroden herrschenden Einzelpotentiale zu ermitteln.

Auch diese Messungen sind zuerst von Le Blanc [3]) durchgeführt worden. Man bedient sich hierfür wieder einer der oben erwähnten Bezugselektroden und gelangt im übrigen folgendermaßen am einfachsten und mit befriedigender Sicherheit ans Ziel: Den zu untersuchenden Elektrolyten bringt man in einen kleinen rechteckigen Glastrog (Fig. 75) und legt die elektrolysierende Spannung *St* an zwei kleine glatte Platinbleche an, welche an zwei Gegenseiten des Troges angelehnt werden. Das Ende des zur Bezugselektrode führenden Hebers wird horizontal umgebogen und gegen die Vorderseite der zu untersuchenden Elektrode gut angedrückt. Damit hat man zwischen dieser und der Bezugselektrode ein galvanisches Element, dessen EMK in üblicher Weise gemessen wird und dann das Potential der unter äußerer Spannung befindlichen Elektrode ergibt. Damit bei merklichem Stromdurchgange nicht auch irgendein im Elektrolyten zwischen dieser Elektrode und der Mündung des Heberrohres eintretender Spannungsabfall *JW* mitgemessen wird, muß diese möglichst dicht auf der zu untersuchenden Elektrode aufsitzen.

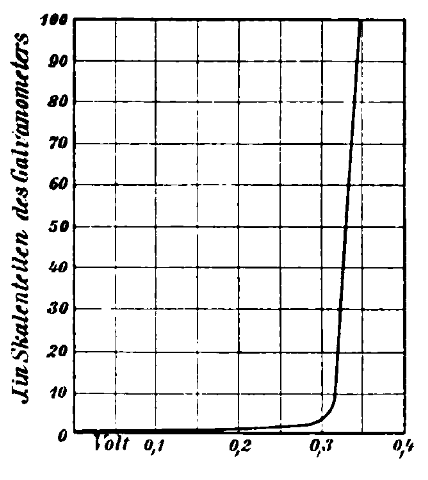


Figur 75.

Ein anderes, dem gleichen Zwecke dienendes Verfahren ist von W. Nernst und L. Glaser [4]) ausgebildet worden. Dabei wird Le Blancs zur Bestimmung von Zersetzungsspannungen benutztes Verfahren dahin abgeändert, daß man ein großes platiniertes Platinblech und eine kleine Spitze aus glattem Platindraht als Elektroden einander gegenüberstellt, zwischen ihnen eine allmählich ansteigende Spannung anlegt und den dieser jeweils entsprechenden Stromdurchgang mit

[1]) Z. phys. Ch. 8, 299 (1891).
[2]) Z. phys. Ch. 26, 385 (1898).
[3]) Z. phys. Ch. 12, 333 (1893).
[4]) Z. Elektroch. 4, 355, 373, 397 (1898).

einem empfindlichen Galvanometer bestimmt. Soll etwa das zur Abscheidung eines Kations aus gegebener Lösung eben erforderliche Potential gemessen werden, so wird die Spitze zur Kathode, das Platinblech zur Anode gemacht. An letzterem würde — die Anwendung des Salzes einer Sauerstoffsäure vorausgesetzt — bei Stromdurchgang mit sehr kleiner Stromdichte Sauerstoff entstehen. Belädt man nun vor der Elektrolyse diese Elektrode mit Sauerstoff von Atmosphärendruck, so ändert ein ganz schwacher Stromdurchgang an dieser Beladung kaum etwas. Die jetzt gefundene Zersetzungsspannung ergibt also den Unterschied zwischen dem zur Entladung des Kations erforderlichen Potential gegenüber dem bekannten Potential einer in den benutzten Elektrolyten tauchenden Sauerstoffelektrode. Soll das zur Entladung von Anionen erforderliche Potential gefunden werden, so macht man umgekehrt die Spitze zur Anode und das Platinblech zu einer Wasserstoffelektrode. Während der Steigerung der elektrolysierenden Spannung erfolgt, wie übrigens stets bei Ermittlung einer Zersetzungsspannung, anfangs ein auf kleinen Restströmen (s. u.) beruhender, sehr geringer Stromdurchgang. Trägt man in ein Koordinatensystem die angelegten Spannungen als Abszissen, die zugehörigen Stromstärken als Ordinaten ein, so erhält man eine Stromspannungskurve, welche im Augenblick, in dem der zur Entladung des fraglichen Ions erforderliche Spannungssprung an der Platinspitze erreicht ist, steil nach oben umbiegt, einen „Knickpunkt" zeigt. Als Beispiel kann die in nebenstehender Figur 76 verzeichnete Stromspannungskurve[1]) für eine 0,5-*n*-$AgNO_3$-Lösung dienen, welche durch freie Salpetersäure 1,0-normal ist. Der Zersetzungspunkt liegt hier bei 0,31 Volt, wenn die Spitze Kathode ist; da das Potential der Sauerstoffelektrode +1,08 Volt ist, liegt das Potential der Kathode im Augenblick des stark werdenden, hier auf Entladung von $Ag^{\cdot}$ beruhenden Stromdurchgangs bei +0,77 Volt. Streng genommen zeigt das Eintreten eines Knickpunktes stets nur das Hervortreten eines neuen Elektrodenvorganges an, lehrt aber nichts darüber, welches dieser Vorgang ist. Das Verfahren gibt also — übrigens gleich dem vorerwähnten — nur dann sicheren Aufschluß, wenn man die bei eintretendem Stromdurchgang an der Elektrode auftretenden Stoffe auch analytisch nachweisen kann.



Figur 76.

Mit Hilfe seiner Messungen stellte Le Blanc die wichtige Tatsache fest, daß das Potential, welches zur Abscheidung vieler Stoffe, z. B. von manchen Metallen, aus einer gegebenen Lösung mindestens erforderlich ist, den gleichen Betrag hat wie das Potential, welches dieses Metall dieser Lösung gegenüber von selbst annimmt. So ergibt sich z. B., daß eine Platinkathode bei eben beginnendem Stromdurchgange in *n*-$CdSO_4$-Lösung das Potential $\varepsilon_h = -0{,}44$ Volt zeigt, während *Cd* in *n*-$CdSO_4$ −0,439 Volt gibt, d. h. daß eine Elektrode, an welcher Kadmium aus *n*-$CdSO_4$-Lösung abgeschieden werden soll, mindestens auf das Potential gebracht werden muß, welches Kadmium gegen seine normale Sulfatlösung aufweist.

Da die Zersetzungsspannung für eine normale Kadmiumsulfatlösung an platinierter Anode nach Jahn 2,25 Volt beträgt, war zu der mit der kathodischen

[1]) E. Bose, Z. Elektroch. 5, 155 (1899).

Kadmiumabscheidung verbundenen anodischen Sauerstoffentwicklung bei JAHNS Versuchen ein Potential von +1,81 Volt erforderlich. Das wird nun aber offenbar an der Anode unter gleichen Umständen immer wieder gebraucht, auch wenn die Sulfate bzw. die ebenfalls Sauerstoff entwickelnden Nitrate anderer Metalle als Kadmium zur Elektrolyse gelangen. Wenn also zu diesem Betrage die Potentiale anderer Metalle gegen ihre Normalsulfatlösung addiert werden, so müßte man die Zersetzungsspannungen dieser Lösungen berechnen können. Wie weit dies möglich ist, zeigt folgende, unter Benutzung der JAHNschen Werte zusammengestellte Uebersicht, in welcher ε_h das aus der Tabelle auf S. 181 entnommene Metallpotential und Z die Zersetzungsspannung bezeichnet:

	ε_h	Z ber.	Z beob.
n-$ZnSO_4$	− 0,80	2,61	2,55 Volt
n-$Pb(NO_3)_2$	− 0,15	1,96	1,96 „
n-$CuSO_4$	− 0,308	1,50	1,49 „
n-$AgNO_3$	+ 0,771	1,04	1,04 „

Die Ergebnisse LE BLANCS lassen sich auch so aussprechen, daß zur Elektrolyse der Lösung eines Salzes eine infifferente, etwa aus Platin bestehende, Kathode mindestens auf dasjenige Potential von außen her gebracht werden muß, welches der an der Kathode abzuscheidende Stoff gegen die Lösung besitzt, und zugleich eine indifferente Anode mindestens auf das Potential des an ihr auftretenden Stoffes gegen die Lösung; bildet man in der oben (S. 153) angegebenen Weise wieder die Differenz dieser Elektrodenpotentiale, so ergibt sie die Zersetzungsspannung.

Beide Elektrodenvorgänge sind voneinander ganz unabhängig und müssen nur immer im gleichen Umfange und zur gleichen Zeit in nach FARADAYS Gesetz bestimmten Mengen vor sich gehen. Soll z. B. eine n-$ZnCl_2$-Lösung unter Entwicklung von Chlorgas elektrolysiert werden, so muß an der Kathode mindestens das Potential Zn / n-$ZnCl_2$, also − 0,80 Volt, an der Anode das Potential Cl_2 / n-$ZnCl_2$, nämlich + 1,36 Volt, herrschen, damit die gedachte Elektrolyse stattfinden kann. Würde man aber eine n-ZnJ_2-Lösung anwenden, so würde sich nur das an der Anode erforderliche Potential auf den Wert J_2 / n-ZnJ_2 vermindern.

Die Uebereinstimmung des zur Abscheidung eines Stoffes erforderlichen Potentials mit dessen Eigenpotential bestätigt die Voraussetzung, unter welcher NERNST die quantitativen Beziehungen des letzteren abgeleitet hat: daß nämlich das Eigenpotential einer Elektrode einem vollkommen umkehrbar, reversibel, verlaufenden Vorgange entspricht. Die Gesetze der Beziehungen eines Elektrodenpotentials zu den äußeren Bedingungen (Temperatur, Ionenkonzentration) sind unabhängig von der Richtung, in welcher der für das Elektrodenpotential bestimmende Vorgang verläuft; auch die zur elektrolytischen Abscheidung der Stoffe erforderlichen Potentiale werden daher der NERNSTschen Formel gehorchen. Die NERNSTsche Theorie umfaßt somit nicht nur die Erscheinungen der galvanischen Stromerzeugung, sondern auch diejenigen der Elektrolyse.

Aus der Formel für ein Metallpotential

$$\varepsilon_M = -\frac{0{,}0002\,T}{n}\log\frac{P}{p}$$

ergibt sich dann z. B., daß das zur Abscheidung eines Metalles aus seiner Lösung erforderliche Potential der Kathode um so negativer sein muß, je geringer die Konzentration seiner Ionen an der Elektrode ist. Es ist also ein höheres Kathodenpotential notwendig, wenn Silber aus seiner Cyankaliumlösung, als wenn es aus

der Nitratlösung abgeschieden werden soll.[1]) Oder es folgt aus der Formel des Chlorpotentials

$$\varepsilon_{Cl_2} = + \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k c_{Cl_2}}{(c_{Cl'})^2},$$

daß ein um so weniger positives Anodenpotential nötig ist, je geringer die Konzentration des freien Chlors an der Anode bleiben soll, bzw. ein um so positiveres, je geringer die Cl'-Konzentration in der die Anode umgebenden Lösung ist.

Verbindet man eine Elektrode mit einem Pol einer Stromquelle, führt ihr also von außen elektrische Ladungen zu, so bezeichnet man dies als ein Polarisieren der Elektrode: eine Elektrode wird kathodisch polarisiert, wenn sie negative, anodisch polarisiert, wenn sie positive Ladungen von außen zugeführt erhält. Kathodisches Polarisieren verändert also den Spannungsunterschied zwischen Elektrode und Lösung in dem Sinne, daß die Elektrode gegen die Lösung stärker negativ, die Lösung gegen die Elektrode stärker positiv geladen erscheint.

Taucht ein Metall in seine Lösung, der gegenüber es sich negativ lädt, so herrscht elektrisches Gleichgewicht zwischen beiden, wenn ihr Spannungsunterschied den Betrag besitzt:

$$\varepsilon_M = - \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{P}{p}.$$

Wird die Elektrode jetzt ein wenig über diesen Betrag hinaus kathodisch polarisiert, so muß der dadurch bewirkten Gleichgewichtsstörung auch in der Lösung eine Veränderung entsprechen, welche ihrerseits den Betrag des Potentials negativer machen würde. Das kann (bei konstanter Temperatur) nur durch eine Verminderung von p geschehen. Sie ist möglich durch den Vorgang

$$M^{n\oplus} + n\ominus \rightarrow M.$$

Dieser vollzieht sich daher. Es erfolgt durch ihn Stromdurchtritt unter Metallabscheidung so lange, bis p dauernd denjenigen Wert erreicht hat, welcher dem der Elektrode aufgezwungenen Potential entspricht. Herrscht wieder Gleichgewicht, so fällt die Ursache des Stromflusses fort; es ist also genau beim Eigenpotential einer Elektrode durch sie noch kein Stromdurchgang möglich, sondern dieses muß hierzu durch Polarisierung erst ein wenig überschritten werden.

Würde nun die gedachte Metallelektrode über ihr Eigenpotential hinaus anodisch polarisiert, so wird dadurch eine Veränderung in der angrenzenden Lösung bewirkt, welche dieser gegenüber die Elektrode positiver machen würde. Dies kann nur durch eine Steigerung von p geschehen. Das ist sehr oft möglich, wenn die Anode eine lösliche ist, durch einen Vorgang, den man durch eine Formulierung wie:

$$M - n\ominus \rightarrow M^{n\oplus} \text{ bzw. } M + n\oplus \rightarrow M^{n\oplus}$$

darstellen kann. Er tritt dann ein und bewirkt Uebertritt des Stromes in die Lösung dadurch, daß er aus der Anode Metallionen erzeugt und in jene überführt. Dies geschieht wiederum so lange, bis p an der Anode dauernd auf den dem angelegten Potentiale entsprechenden Betrag gelangt ist.

Diese Betrachtungen lassen sich leicht auch auf den Fall übertragen, daß beim Gleichgewichtspotential das Metall positiv und die Lösung negativ ist.

Es gibt Metallelektroden, welche praktisch keine Kationen aus sich heraus in Lösung zu senden vermögen. An einer solchen unlöslichen Elektrode kann z. B. ein Halogen in der Lösung eines seiner Salze im freien Zustande bestehen;

[1]) Vgl. oben S. 162 und 182.

nehmen wir das Vorhandensein eines Halogens an der Elektrode an, so entspricht das Potential

$$\varepsilon_{X_2} = + \frac{0{,}0002\,T}{2} \log \frac{k\,c_{X_2}}{(c_{X'})^2}$$

dem Gleichgewicht. Polarisiert man eine solche Elektrode ein wenig anodisch über ihr Eigenpotential hinaus, so wird dies einen Vorgang zur Folge haben, welcher auch seinerseits jenes Potential positiver machen würde, d. h. welcher $c_{X'}$ vermindern und c_{X_2} erhöhen würde. Ein solcher Vorgang ist der der Abscheidung des freien Halogens nach

$$2\,X' - 2\ominus \rightarrow X_2 \text{ bzw. } 2\,X' + 2\oplus \rightarrow X_2\,.$$

Dieser kann stattfinden und entzieht der Lösung negative Ladungen, bzw. führt ihr positive zu, bis deren Eigenpotential ebenso positiv geworden ist wie das von außen der Anode erteilte.

Umgekehrt muß kathodische Polarisierung die gedachte Halogenelektrode weniger positiv machen, d. h. c_{X_2} muß dadurch kleiner, $c_{X'}$ größer werden, was nach dem Vorgang

$$X_2 + 2\ominus \rightarrow 2\,X'$$

möglich ist.

Es entsprechen sich also einerseits Verschwinden von Kationen und Bildung von Anionen als Reduktionsvorgänge an der Kathode, und andererseits Entstehung von Kationen und Verschwinden von Anionen als Oxydationsvorgänge an der Anode.

Einen Uebergang zwischen dem elektrolytischen Verhalten der Kationen bildenden Metalle und der Anionen liefernden ausgesprochenen Nichtmetalle geben die zwischen diesen beiden Gruppen stehenden chemischen Elemente, welche sowohl Kationen wie Anionen zu bilden vermögen. Typisch für ein solches Zwitterelement[1]) ist das Tellur. In den Telluriden ist es Anion: $K_2Te \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + Te''$, während das Tellurchlorid ein Tellurkation zu liefern vermag: $TeCl_4 \rightleftarrows Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,Cl'$, das zwar wenig beständig und leicht geneigt ist, mit OH' das Anion der tellurigen Säure zu bilden: $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows TeO_3'' + 3\,H_2O$. In Berührung mit einem ionisierenden Lösungsmittel wird also Tellur das Gleichgewicht: $3\,Te \rightleftarrows Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,Te''$ bilden. Hierdurch ergibt sich folgendes merkwürdige elektrochemische Verhalten des Tellurs: Polarisiert man zwei Tellurstäbchen in konzentrierter Kalilauge, indem man sie etwa in den Schenkeln eines U-Rohres anbringt, so gehen beide Elektroden in Lösung, die Kathode unter Aussendung roter Schlieren einer Polytelluridlösung,[2]) im wesentlichen K_2Te_2,

$$2\,Te + 4\ominus \rightarrow 2\,Te''$$
$$2\,Te'' + 2\,Te \rightarrow 2\,Te_2'',$$

die Anode unter Bildung von tellurigsaurem Kalium

$$Te + 4\oplus \rightarrow Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$
$$Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows TeO_3'' + 3\,H_2O\,.$$

[1]) M. L. Blanc, Z. Elektroch. **11**, 813 (1905); **12**, 649 (1906); M. L. Blanc und D. Reichinstein, Z. Elektroch. **15**, 261 (1909).

[2]) G. Magnus, Ann. Phys. [2] **17**, 521 (1829); J. C. Poggendorff, ebenda **75**, 349 (1848); E. Müller und R. Lucas, Z. Elektroch. **17**, 521 (1905); E. Müller und R. Nowakowski, ebenda **11**, 931 (1905). In den letztgenannten Arbeiten wird auch die interessante Erscheinung behandelt, daß Tellurkathoden in verdünnter Kalilauge Wolken von freiem Tellur aussenden, zerstäuben und in Wasser kolloides Tellur bilden, während bei Selen die erstere Erscheinung auf sehr verdünnte Kalilauge beschränkt ist, in Wasser aber prächtig rote kolloide Selenlösungen entstehen. Der Grund dafür ist vermutlich der, daß das dicht an der Kathode entstehende Polytellurid (bzw. Polyselenid) in das normale Tellurid (bzw. Selenid) und das freie Element zerfällt. Auch Schwefel zeigt Aehnliches.

Am Boden des U-Rohres treten, dafern man von der Kathode den Luftzutritt ausgeschlossen hat, welcher aus dem Tellurid freies Tellur abscheiden würde, die Produkte beider Elektrodenvorgänge zusammen und scheiden hier durch Einstellung des Gleichgewichts $2\,Te'' + Te'''' \rightleftarrows 3\,Te$ elementares Tellur aus. Andererseits wird, wenn man in konzentrierter Kalilauge eine Telluranode und eine Platinkathode verwendet, nach einiger Zeit aus dem dort in Lösung gegangenen TeO_3'' hier Te abgeschieden; wird aber Tellur Kathode und Platin Anode, so geht auch jetzt jenes in Lösung und wird an dieser Te, jetzt aus Te'', niedergeschlagen. Auch andere Elemente, wie Schwefel, Selen, Jod, Arsen und Antimon haben sich als Zwitterelemente erweisen lassen.

3. Die Beziehungen der Elektrodenpotentiale zu Stromstärke und Stromdichte. Polarisationserscheinungen[1].

a) Die Konzentrationspolarisation.

α) Konzentrationsverminderung durch Ionenentladung, Diffusionsschicht, Grenzstrom.

Betrachten wir von allen möglichen primären Elektrodenvorgängen denjenigen der Abscheidung metallischer Kationen als Typus solcher Vorgänge etwas näher. Die Metallabscheidung erfolgt, wie wir sahen, wenn einer mit dem Metall schon überzogenen Kathode ein etwas negativeres Potential von außen aufgezwungen wird, als ihrem Eigenpotential entspräche. Die Stärke des dabei durch die Elektrode in die Lösung tretenden Stromes ist durch die in der Zeiteinheit übertretende Ionenmenge gegeben. Es bezeichne MS das zu elektrolysierende Salz eines zweiwertigen Metalles; wir wollen annehmen, daß die Entladung der Ionen $M^{\cdot\cdot}$ an der Elektrode, also der Vorgang $M^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow M$, und die Einstellung des durch diese Entladung gestörten Dissoziationsgleichgewichtes $MS \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + S''$ mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich geht. Dann ist der in irgendeinem Augenblicke mögliche Stromdurchgang nur noch bestimmt durch die in eben diesem Augenblicke an der Elektrode herrschende Konzentration von $M^{\cdot\cdot}$, $c_{M^{\cdot\cdot}}$, und den Abstand des der Kathode erteilten Potentials π_E von dem Ruhepotential π_M des Metalles M gegen die benutzte Lösung. In der Zeiteinheit geht dann eine solche Strommenge durch die Elektrode, daß dadurch an ihr $c_{M^{\cdot\cdot}}$ immer auf den dem Potential π_E entsprechenden Wert gehalten wird, indem alle in der Zeiteinheit etwa über den Wert von $c_{M^{\cdot\cdot}}$ an die Elektrode gelangenden Mengen von $M^{\cdot\cdot}$ abgeschieden werden. Den Abstand $\pi_E - \pi_M$ bezeichnet man als eine Konzentrationspolarisation der Elektrode. Da die Werte umkehrbarer Elektrodenpotentiale, wie wir wissen, vom Logarithmus der Ionenkonzentration abhängen, wird schon eine kleine Konzentrationspolarisation eine recht bedeutende Verminderung der Ionenkonzentration an der Elektrode zur Folge haben: liegt z. B. π_E um 0,029 Volt negativer als π_M, so muß dadurch $c_{M^{\cdot\cdot}}$ an der Elektrode auf $^1/_{10}$ seines anfangs im ganzen Elektrolyten herrschenden Wertes herabgehen.
Ist alsbald beim Einschalten des Stromes eine Strommenge durch die Elektrode getreten, welche in sehr kurzer Zeit die dem Werte π_E entsprechende Konzentrationsverminderung veranlaßte, so wird in der Folge die gleiche Strommenge in der gleichen Zeit, also die gleiche Stromstärke, nur dann weiter durch die Elektrode treten, wenn die ursprüngliche Konzentration sich auch sofort an der Elektrode wiederherstellt. Das kann aber nicht geschehen. Denn die Ergänzung der an einer Elektrode abgeschiedenen Substanz wird zunächst vom Strome selbst durch seine Ueberführungstätigkeit vor sich gehen. Da

[1]) Vgl. auch F. Krüger, Z. Elektroch. **16**, 522 (1910).

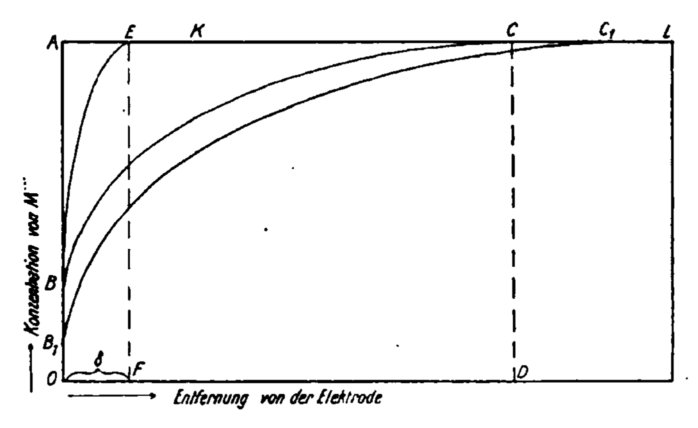
aber bei dieser von der einen Ionenart immer nur ein Teil des Stromes befördert wird, kann, wenn die Abscheidung an der Elektrode mit theoretischer Stromausbeute erfolgt, durch die Ionenwanderung immer nur ein Teil der niedergeschlagenen Ionen wiederersetzt werden. Dadurch tritt an der Elektrode eine Konzentrationsverminderung ein, und es brauchen jetzt weniger Ionen als vorher in der Zeiteinheit entladen zu werden, um die dem Werte von π_E entsprechende Verdünnung des Elektrolyten hervorzurufen. Die Stromstärke geht zurück, wenn man π_E konstant hält. Da auch jetzt wieder nur ein Teil der abgeschiedenen $M^{\cdot\cdot}$ durch die Ionenwanderung ersetzt wird, schreitet die Konzentrationsverminderung an der Elektrode und das Herabgehen der Stromstärke bei konstantem Elektrodenpotential immer weiter fort.

Da aber in der ganzen übrigen Lösung die gleiche höhere Konzentration von *MS* auch jetzt noch herrscht, wie sie anfangs dicht an der Kathode vorhanden war, so erzeugen die eben beschriebenen Vorgänge ein Konzentrationsgefälle nach der stromdurchflossenen Elektrode hin. Ein solches strebt durch Diffusion die hier eintretenden Konzentrationsverminderungen wieder aufzugleichen und kommt damit der Ionenwanderung zu Hilfe. Da aber die Diffusion im allgemeinen ein recht langsamer Vorgang ist, kann sie den fraglichen Konzentrationsausgleich keineswegs ganz, sondern nur zu einem gewissen Teile vollziehen. Als Ergebnis aller dieser Einwirkungen ergibt sich, daß der Stromdurchgang durch eine Metall abscheidende Kathode in deren nächster Umgebung eine Verarmung der an der Elektrode zur Abscheidung kommenden Ionen veranlaßt. Die Größe dieser Konzentrationsabnahme wird maßgebend sein für die einem bestimmten Potential entsprechende Stromstärke.

Um diese Beziehungen etwas näher kennen zu lernen, wollen wir uns die Kathode eben und horizontal dicht unter der Oberfläche des Elektrolyten angeordnet denken, und zwar in einem hohen Zylinder, auf dessen Boden die lösliche, aus dem abzuscheidenden Metalle bestehende Anode sich befinden soll. Hätten wir eine andere Anordnung, etwa senkrecht hängende Elektrodenbleche, so würde die an der Kathode sich verdünnende Lösung an ihr emporsteigen, während der äußere, schwerere Elektrolyt nach der Kathode hinströmen würde. Die durch solche Flüssigkeitsbewegungen, die Konvektion, hervorgerufenen Konzentrationsverschiebungen sind ganz unübersichtlich und müssen, damit man einfach zu behandelnde Verhältnisse erhält, ausgeschlossen werden. In der oben gedachten Anordnung ist dies der Fall, wenn man das ganze Elektrolysiergefäß erschütterungsfrei und bei konstanter Temperatur hält. Wird nun an der Kathode ein bestimmtes Potential π_E eingestellt und aufrecht erhalten, so werden an ihr und in ihrer Umgebung die schon geschilderten Erscheinungen eintreten: die anfangs beträchtliche Stromstärke wird zunächst rasch, dann langsamer herabgehen, während die Verarmung der der Elektrolyse unterliegenden Ionen an der Kathode fortschreitet. Indem dann aber die Diffusion diese Ionen aus entfernteren Lösungsschichten nachschiebt, wird auch in diesen die Konzentration abnehmen, und nunmehr wird sich auch nach diesen hin aus noch weiter entfernten Schichten die Diffusion betätigen. So wird es fortgehen, und die vom Strome bewirkte Verarmung auf immer beträchtlichere Entfernungen von der Elektrode, aber auch, je weiter, in immer schwächerem Maße um sich greifen. Je mehr hierbei die nächste Umgebung der Kathode sich verdünnt, um so geringer wird, im Vergleich zum anfänglichen Zustande, das Konzentrationsgefälle in diesen Schichten, um so geringer also auch der in der Zeiteinheit der Elektrode zugeführte Ersatz von $M^{\cdot\cdot}$. Dadurch muß die Stromstärke weiter herabgehen und damit natürlich auch der Betrag der Ionenwanderung in der Zeit-

einheit, während die freiwillig diffundierende Menge von $M^{\cdot\cdot}$ bei sonst gegebenen Bedingungen nur vom Konzentrationsgefälle abhängt, je länger, je mehr also vorwiegend die Diffusion die Nachlieferung der $M^{\cdot\cdot}$ nach der Elektrode bestimmt. Schließlich wird es dahin kommen, daß in der Zeiteinheit aus der dicht unter der Elektrode gelegenen Schicht ein ebenso großer Betrag von $M^{\cdot\cdot}$ bis unmittelbar an die Elektrode herandiffundiert und hier alsbald zur Abscheidung kommt, wie in der gleichen Zeit in eben jene Schicht aus tiefer gelegenen nachdiffundiert. So lange in weiterem Abstande von der Elektrode ein größerer Vorrat der ursprünglichen Lösung vorhanden bleibt, kann sich nunmehr an der Elektrode und in ihrer Umgebung nichts mehr ändern: unsere Elektrolyse ist in einen stationären Zustand gelangt (vorausgesetzt, daß seiner Erreichung nicht etwa von der Anode her irgendwelche Störungen begegneten). Die Stärke des jetzt noch durch die Elektrode fließenden Stromes ist nach wie vor dadurch bestimmt, daß er alle über den dem Potential π_E entsprechenden Betrag von $c_{M^{\cdot\cdot}}$ herandringenden Mengen von $M^{\cdot\cdot}$ alsbald abscheidet. Angesichts der Langsamkeit der Diffusionserscheinungen kann die Stärke dieses „Reststromes" nur sehr klein sein; für gegebene Verhältnisse läßt sie sich nach den Diffusionsgesetzen berechnen.[1])

Hier wird es genügen, die Vorgänge durch die Kurvenzeichnung Figur 77 zu



Figur 77.

veranschaulichen. In dieser sollen die Ordinaten Konzentrationen $c_{M^{\cdot\cdot}}$, die Abszissen räumliche Abstände, senkrecht nach unten von unserer Elektrode aus, bedeuten. Sei *OA* die anfängliche Konzentration der ganzen Lösung und *OB* der Wert von $c_{M^{\cdot\cdot}}$, welcher π_E entspricht, so mag im stationären Zustande etwa in der Entfernung *AC* von der Elektrode die Anfangskonzentration der Lösung noch bestehen. Die Konzentration wird dann von hier längs der Kurve *CB* auf den Wert *OB* herabgehen. Diese Kurvenform bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß im Anfange, als noch die Stromstärke größer war, in der Zeiteinheit eine verhältnismäßig starke Konzentrationsverminderung in den der Elektrode nahe benachbarten Lösungsschichten eingetreten ist, und in dem Maße, als die Verarmung auf immer entferntere Lösungsschichten sich ausdehnte, infolge des Rückganges der Stromstärke auch immer kleinere Konzentrationsverminderungen auszugleichen waren.

Hätte das der Elektrode erteilte Potential einer stärkeren kathodischen Polarisierung entsprochen, als vorhin angenommen war, würde also etwa OB_1 die an der Kathode verbleibende Konzentration bezeichnen, so bleiben die Erscheinungen

[1]) Vgl. F. G. Cottrell, Z. phys. Ch. **42**, 385 (1903).

dieselben, nur wird die Horizontale AL jetzt erst in größerer Entfernung von OA, in C_1, von der Kurve B_1C_1 berührt; entsprechend länger wird es auch jetzt, im Vergleich zum erst gedachten Falle, bis zur Einstellung des stationären Zustandes dauern. Die in diesem herrschende Reststromstärke wird wiederum sehr klein und von der im ersten Falle zu beobachtenden wenig verschieden sein.

Bei der für diese Betrachtungen angenommenen Anordnung der Elektrolyse werden also irgend beträchtliche Stromstärken für die Dauer nicht aufrecht zu erhalten sein. Um eine Elektrolyse praktisch durchzuführen, muß die der Elektrode durch Diffusion in jedem Augenblicke zuzuführende Menge von $M^{\cdot\cdot}$ wesentlich erhöht werden. Hierzu bietet sich bei gegebener Temperatur und Elektrolytkonzentration kein anderer Weg als die Abkürzung des Diffusionsweges OD. Dies ist möglich, wenn man der freiwilligen Verdünnung der Lösung im Zwischenraume zwischen CD und AO durch lebhafte Bewegung der Lösung entgegenwirkt. Unter solchen Umständen kann man auch die weit bequemere senkrechte Anordnung der Elektroden benutzen, da die von außen ausgeübte Durchrührung leicht erheblich lebhafter als die durch Dichtenunterschiede hervorgerufenen Flüssigkeitsströmungen gemacht werden kann.

Freilich müssen wir uns erinnern, daß die unmittelbar an der Elektrode in molekularer Entfernung von ihr und noch in ihrer Adhäsionsschicht vom Strome vollzogenen Konzentrationsänderungen nach unserer Voraussetzung mit außerordentlich großer Geschwindigkeit verlaufen. Diese Verarmung kann also durch ein mechanisches Rührwerk unter keinen Umständen immer gleich rasch wieder beseitigt werden. Wir müssen uns damit begnügen, daß dies so weit geschieht, als die Konzentrationsänderungen sich langsamer vollziehen, d. h. bis in eine gewisse geringe Entfernung von der Elektrode, und daß auch in lebhaft bewegtem Elektrolyt an einer stromdurchflossenen Elektrode immer noch eine schmale „Diffusionsschicht" bestehen bleibt, in welcher die Konzentration der abzuscheidenden Ionen von dem dem Elektrodenpotential entsprechenden Werte auf den des gesamten Elektrolyten stetig übergeht. Die Dicke dieser Schicht sei in Figur 77 durch die Strecke OF angedeutet, die wir mit δ bezeichnen wollen. In dieser Schicht werden die oben erörterten Wanderungs- und Diffusionsvorgänge sich wieder abspielen und z. B. für π_E die Werte $c_{M^{\cdot\cdot}}$ längs der Kurve EB abnehmen; nur wird das weitaus größere Konzentrationsgefälle einen viel höheren Betrag der sich konstant einstellenden Stromstärke zur Folge haben, und dieser wird erheblich ansteigen, wenn durch stärkere Polarisierung $c_{M^{\cdot\cdot}}$ etwa auf OB_1 herabgeht, da jetzt das Konzentrationsgefälle über die nicht wesentlich geänderte Strecke δ ein weit größeres geworden ist.

Um die jetzt möglichen Beträge der Stromstärke etwas näher kennen zu lernen, wollen wir die Wirkung der Diffusion allein betrachten und die die Erscheinungen verwickelnde Ueberführung von $M^{\cdot\cdot}$ nach der Kathode ausschließen. Das kann praktisch geschehen, wenn man andere, zumal schnell wandernde Kationen im Ueberschuß dem Elektrolyten zusetzt, also z. B. eine mit Schwefelsäure reichlich versetzte Kupfersulfatlösung oder eine überschüssiges Kaliumnitrat enthaltende Silbernitratlösung zur Anwendung bringt. Im stationären Zustande, der sich im lebhaft bewegten Elektrolyten in kurzer Zeit nach Stromschluß einstellt, wird die Stromstärke durch die in der Sekunde durch die Diffusionsschicht nach der Elektrode gelangende Zahl Grammäquivalente von $M^{\cdot\cdot}$ gegeben sein. Bezeichnet D, der Diffusionskoeffizient von $M^{\cdot\cdot}$, die in einem Tage durch 1 qcm unter dem Konzentrationsgefälle 1 auf 1 cm diffundierende Zahl von Grammen von $M^{\cdot\cdot}$, ist also $D/_{86400}$ die gleiche, auf 1 Sekunde bezogene Größe, bedeutet ferner a das Aequivalentgewicht von $M^{\cdot\cdot}$, O die Elektrodenoberfläche in qcm, C die Konzentration in EF, c in AO, $\frac{C-c}{\delta}$ also das Konzentrationsgefälle

über 1 cm, so ist die in der Sekunde die Elektrode erreichende Zahl z von Grammäquivalenten

$$z = \frac{D \cdot O}{86400\,a} \cdot \frac{C - c}{\delta}.$$

Da jedes Grammäquivalent 96500 Coulombs transportiert, so ist die Stromstärke

$$i = \frac{96500}{86400} \cdot \frac{D \cdot O}{a} \cdot \frac{C - c}{\delta} = 1{,}117\,\frac{D \cdot O}{a} \cdot \frac{C - c}{\delta}\ \text{Ampere}.$$

Da in dieser Formel außer δ alle Größen leicht zu ermitteln sind[1]) (c aus π_E nach der NERNSTschen Formel), so kann δ danach für völlig umkehrbare Elektrodenvorgänge (wenigstens annähernd) ermittelt werden. B. BRUNNER[2]) fand bei 20° und einer Rührgeschwindigkeit von 150 Umdrehungen/Min. δ zu 0,02 bis 0,05 mm.

Für eine gegebene Lösung und Elektrode wird bei konstanter Rührgeschwindigkeit und Temperatur δ sich vermutlich nicht stark ändern, solange C und c erheblich voneinander verschieden sind. Dann wird in erster Linie c die Größe von i bestimmen. Da das Potential π_E der Elektrode sich mit dem Logarithmus von c ändert, so wird auch i in einer logarithmischen Beziehung zu π_E stehen; diese wird also durch eine logarithmische Kurve zu veranschaulichen sein, wie sie schon in Figur 76 uns entgegentrat.

Da $\frac{i}{O}$ die Stromdichte (Δ) in Amp./qcm bedeutet, ist nach

$$\Delta = 1{,}117\,\frac{D}{a} \cdot \frac{C - c}{\delta}$$

auch die Beziehung der Stromdichte zum Elektrodenpotential eine logarithmische.[3]) Das ergibt sich auch ohne weiteres aus der Ueberlegung, daß für die gleiche Stromstärke eine um so stärkere Verarmung der abzuscheidenden Ionen an der Elektrode eintreten muß, je kleiner die Uebertrittsfläche des Stromes in den Elektrolyten, je größer also die Stromdichte ist. Um von der Größe der zufällig angewandten Elektroden unabhängig zu sein, benutzt man gerade die Beziehung der Stromdichte zum Elektrodenpotential sehr oft, um elektrolytische

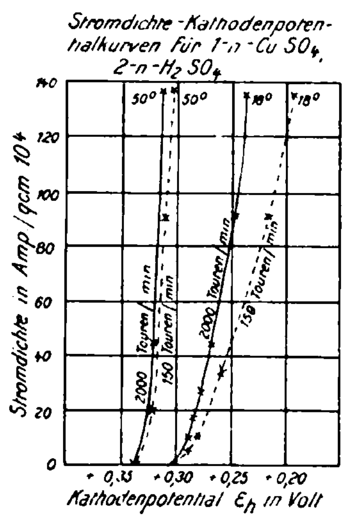
---

[1]) Der Diffusionskoeffizient eines zweiionigen Elektrolyten ergibt sich nach NERNST (Theoret. Chemie, 7. Aufl. 1913, S. 396 usf.) zu $D = 0{,}04485\,\frac{u\,v}{u + v}\,[1 + 0{,}0034\,(t - 18^0)]$, worin u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in reziproken Ohm bedeuten. Bei Gegenwart eines Ueberschusses eines Leitsalzes mit gleichem Anion ist nur das Kation für die Diffusion des Hauptsalzes bestimmend und $D_{18^0} = 0{,}04485\,\frac{u}{2}$ (W. NERNST und E. S. MERRIAM, Z. phys. Ch. **53**, 239 [1905]).

[2]) Z. phys. Ch. **47**, 56 (1904); in der Größenordnung übereinstimmende Werte fand F. WEIGERT (Z. phys. Ch. **60**, 520 [1907]). — Den oben erwähnten ganz entsprechende Gesetzmäßigkeiten bestimmen auch die Geschwindigkeit mancher anderen heterogenen chemischen Vorgänge, z. B. den der Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten. Auch hier stellt man sich vor, daß das Gleichgewicht unmittelbar an der Oberfläche des festen Stoffes, also die Sättigung der Lösung mit ihm, sich mit sehr großer Geschwindigkeit einstellt, und die Schnelligkeit, mit der der feste Stoff in die lebhaft bewegte Lösung übergeht, nur durch diejenige bestimmt ist, mit der der gelöste Stoff aus der schmalen, dem festen Stoff anlagernden Grenzschicht in die übrige Lösung abdiffundiert. Hiermit stehen die Ergebnisse mannigfacher Messungsreihen auch im Einklange; vgl. W. NERNST, Z. phys. Ch. **47**, 52 (1907) und schon vorher A. A. NOYES und W. R. WHITNEY, Z. phys. Ch. **23**, 689 (1897) und L. BRUNER und ST. TOLLOCZKO, Z. phys. Ch. **35**, 283 (1900); Z. anorg. Ch. **28**, 314 (1901) und **35**, 23 (1903); in wesentlichen Punkten abweichende Ansichten vertritt M. WILDERMANN, Z. phys. Ch. **66**, 445 (1909).

[3]) H. JAHN, Z. phys. Ch. **26**, 408 (1898).

Vorgänge näher zu beschreiben, und drückt diese Beziehungen durch eine empirisch festgestellte Stromdichtepotentialkurve aus, für welche gewöhnlich die Stromdichten als Ordinaten, die Potentiale als Abszissen aufgetragen werden.



Figur 78.

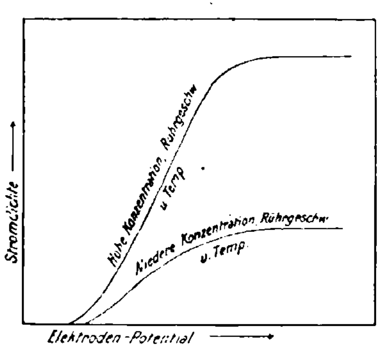
Die Formel lehrt, daß für den gleichen Betrag von Δ der Wert c abnehmen, das Potential einer Kathode also negativer werden muß, wenn δ größer oder D kleiner wird. Ersteres ist der Fall bei abnehmender Rührgeschwindigkeit, letzteres nach den Diffusionsgesetzen bei sinkender Temperatur. Die Stromdichtepotentialkurven werden also um so weniger steil aufwärts verlaufen, je geringer die Rührgeschwindigkeit und je niedriger die Temperatur ist. Die in Figur 78 gezeichneten, auf die Kupferabscheidung aus schwefelsaurer Kupfersulfatlösung bezüglichen Kurven[1]) belegen die Richtigkeit dieser Folgerung.

Ihren Ausgangspunkt nehmen die Stromdichtepotentialkurven für die Abscheidung von Metallen bei deren Gleichgewichtspotential, wenn also auch an der Elektrode $c_{M^{\cdot\cdot}} = C$, und wenn $\Delta = 0$ ist. Unsere Formel sagt aber ferner aus, daß die Erscheinungen auch nach der entgegengesetzten Seite ihre Grenze haben: diese ist theoretisch erreicht, sobald durch den Strom in jedem Augenblicke die Konzentration von $M^{\cdot\cdot}$ dicht an der Elektrode auf Null herabgesetzt wird. Dann ist

$$\Delta_g = 1{,}117 \frac{D}{a} \cdot \frac{C}{\delta},$$

d. h. für gegebene Arbeitsbedingungen wird jetzt die Stromdichte bzw. die Stromstärke konstant, und unabhängig vom Elektrodenpotential. Für höhere Stromdichten wird also die Stromdichtepotentialkurve schließlich in einen horizontalen Teil auslaufen, wie es Figur 79 darstellt. Die hierzu erforderliche Stromdichte wird als die des Grenzstromes bezeichnet. Daß ein solcher tatsächlich eintritt, ist lange bekannt, und zumal in verdünnten Lösungen, also bei kleinem Werte von C, ist er messend verfolgt und von W. Nernst und E. S. Merriam[2]) in seiner Stärke in Uebereinstimmung mit der obigen Formel gefunden worden.

Man versteht das Auftreten einer vom Elektrolytenpotential unabhängigen Stromstärke, wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei höherer Stromdichte c praktisch gar nicht genau gleich Null, sondern nur sehr klein wird. Unter solchen Umständen kann eine winzige Vermehrung oder Verminderung von c, die zu einer kaum wahrnehmbaren Veränderung der Stromstärke führt, den Betrag von c verhältnismäßig außerordentlich stark verändern und damit auch bedeutende Potentialverschiebungen herbeiführen, ähnlich wie wir es oben (S. 164) für die EMK der Säure-Alkalikette nahe am Neutralpunkt kennen lernten. Man kann also auch sagen, daß man bei fortgesetzter Steigerung der Stromstärke bzw. Stromdichte schließlich an eine Grenze kommt, bei der c so klein und gegen geringe Aenderungen so empfindlich wird, daß dadurch das Elektrodenpotential unbestimmt wird.



Figur 79.

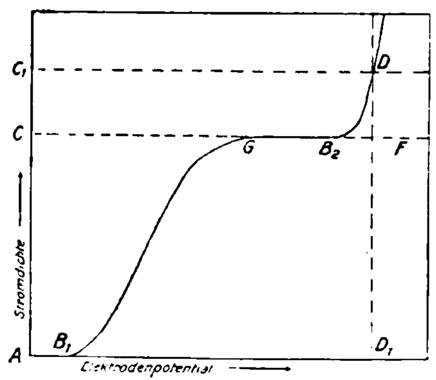
[1]) Nach C. Sprent, Dissert. Dresden 1910, S. 44 und 48.
[2]) Z. phys. Ch. **53**, 235 (1905).

Nur unterhalb der Grenzstromdichte bzw. in dem Potentialbereich zwischen dem Gleichgewichtspotential der Elektrode und dem beim Eintritt des Grenzstroms herrschenden Potential ist aus einer Lösung von $M^{\cdot\cdot}$ dessen Abscheidung als ausschließlicher Elektrodenvorgang möglich. Die Grenzstromdichte ist keine unabänderliche Größe, sondern, wie obige Formel für Δ_g lehrt, und Figur 79 es als den wirklichen Verhältnissen entsprechend zeigt, ist sie um so größer, je höher Lösungskonzentration, Temperatur und Rührgeschwindigkeit des Elektrolyten sind.

β) Elektrolyse bei Anwesenheit mehrerer Arten entladbarer Ionen.

Will man mit Hilfe einer zur Verfügung stehenden, hinreichend großen äußeren Spannung eine Stromstärke, welche größer ist als die unter gegebenen Bedingungen für die Entladung des Ions $M^{\cdot\cdot}$ mögliche Grenzstromdichte, durch eine Lösung von $M^{\cdot\cdot}$ senden, so ist dies nur möglich, wenn ein zweites Ion, etwa $M_1^{\cdot\cdot}$, in der Lösung vorhanden ist, welches auch an der fraglichen Elektrode, aber schwerer als $M^{\cdot\cdot}$, zur Abscheidung gelangen kann. Umgekehrt muß dieses zur Mitabscheidung kommen, wenn die Arbeitsbedingungen für die Abscheidung von $M^{\cdot\cdot}$ zum Grenzstrome führen, und die angewandte Stromstärke bzw. Stromdichte größer ist als die des Grenzstromes. Die Vorgänge werden sich dabei folgendermaßen abspielen: Bei fortdauernd gesteigerter Stromstärke wird zunächst $M^{\cdot\cdot}$ als das leichter entladbare Ion allein entladen werden, bis die nach den Umständen für diesen Vorgang mögliche Grenzstromstärke erreicht ist. Dadurch wird das Elektrodenpotential unbestimmt und kann zwischen weit auseinander liegenden Werten schwanken. Wird jetzt die Stromstärke noch weiter gesteigert, so eilt das Potential durch diese unbestimmten Werte hindurch rasch aufwärts, bis es einen Wert gefunden hat, bei welchem der Ueberschuß der Stromstärke durch einen neuen Vorgang beschäftigt werden kann. Dieser ist hier die Abscheidung der schwerer entladbaren Ionen $M_1^{\cdot\cdot}$; das Gleichgewichtspotential $M_1 \mid M_1^{\cdot\cdot}$ gegen die an $M_1^{\cdot\cdot}$ vorhandene Konzentration begrenzt die Strecke der unbestimmten Potentiale. Von ihm an erhebt sich eine neue Stromdichtepotentialkurve, die der Abscheidung von $M_1^{\cdot\cdot}$. Auf diesen Vorgang entfällt der über die Grenzstromstärke des ersten Vorganges hinausliegende Teil der Stromstärke, und dieser bzw. die ihm entsprechende Stromdichte bestimmt das Potential, mit dem $M_1^{\cdot\cdot}$ abgeschieden wird. Erst bei diesem Potential findet die ganze Stromstärke Beschäftigung; es wird also bei dieser Stromstärke von der Elektrode angenommen. Selbstverständlich ist die hier gedachte Steigerung der Stromstärke bzw. Stromdichte nur möglich, wenn die von außen der Zelle zugeführte Spannung etwa durch Ausschaltung äußeren Widerstandes die erforderliche Steigerung erfahren kann.

Der Potentialgang bei Anwesenheit mehrerer an der gleichen Elektrode abscheidbaren Ionen wird durch Figur 80 veranschaulicht. $M^{\cdot\cdot}$ sei in der Konzentration $c_{M^{\cdot\cdot}}$, $M_1^{\cdot\cdot}$ in der Konzentration $c_{M_1^{\cdot\cdot}}$ vorhanden. Die Kurve B_1G stellt die gesamte Stromdichtepotentialkurve dar für die Abscheidung von $M^{\cdot\cdot}$ aus $c_{M^{\cdot\cdot}}$; die Kurve B_2D die der Abscheidung von $M_1^{\cdot\cdot}$ aus $c_{M_1^{\cdot\cdot}}$, wenn man für sie als Nullinie der Stromstärke die Horizontale CF ansieht. In dieser Horizontalen liegt zwischen G und B_2 die Strecke der unbe-



Figur 80.

stimmten Potentiale, das Grenzstromgebiet, und verbindet beide Kurven. Wird eine Stromstärke angewandt, welche die Stromdichte AC_1 veranlaßt, so kann nur der Teil AC die der Entladung von $M^{\cdot\cdot}$ dienende Stromstärke geben, dem Rest $AC_1 - AC = CC_1$ entspricht die auf die Entladung von $M_1^{\cdot\cdot}$ entfallende Stromstärke. Zu ihr gehört der Potentialwert AD_1, ihn nimmt die Elektrode an. Ein solcher stufenweiser Verlauf der Gesamtkurve könnte sich bei fortwährend gesteigerter Stromstärke für weitere, immer schwerer abscheidbare Kationen $M_2^{\cdot\cdot}$, $M_3^{\cdot\cdot}$ usf. noch öfter wiederholen.

Beschränken wir die Betrachtung auf den praktisch meist vorkommenden Fall der Anwesenheit zweier Ionen, die wieder Kationen seien, so kann die Mitabscheidung des schwerer entladbaren Ions bei höherer Stromdichte zumal dann leicht eintreten, wenn von dem leichter abscheidbaren Ion eine nur geringe Konzentration im Elektrolyten vorliegt. Alle Umstände aber, welche eine Steigerung der Grenzstromdichte gestatten, also z. B. bei gegebener Temperatur eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit, werden auch die Stromdichte steigern, bei welcher $M^{\cdot\cdot}$ noch rein zur Abscheidung gelangt.

Einige Beispiele mögen diese für praktische Elektrolysen sehr wichtigen Beziehungen erläutern. Sei als Elektrolyt eine 0,5 prozentige Kupfersulfatlösung (0,16-normal) gegeben, welche durch freie Schwefelsäure etwa 0,1-normal ist, so ist die Kathode um etwa 0,32 Volt stärker zu polarisieren, wenn statt oder neben Kupfer auch Wasserstoff abgeschieden werden soll. Diese Steigerung des Potentials würde eine Verminderung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration an der Kathode auf 10^{-12}-normal entsprechen; sobald eine so weitgehende Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ nach Abscheidung der in jedem Augenblick an die Kathode diffundierenden $Cu^{\cdot\cdot}$ eintreten kann, ist auch die Möglichkeit der $H^{\cdot}$-Entladung gegeben. Ist die Kathode eine horizontale Quecksilberfläche, so tritt bei völliger Ruhe des Elektrolyten und bei $D_K = 0{,}0935$ Amp./qcm bereits zu Beginn der Elektrolyse eine ¼ der Strommenge entsprechende Wasserstoffentwicklung ein, während diese bei $D_K = 0{,}03$ Amp./qcm noch nicht bemerkbar ist. Sie kann aber auch im ersteren Falle durch Bewegung der Lösung wieder beseitigt werden, doch muß hierfür ein dicht über der Kathode angebrachter, rotierender Rührer etwa 540 Umdrehungen in der Minute machen.[1]

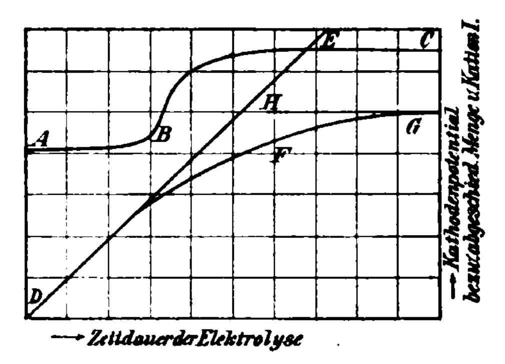
Ist die Kathodenoberfläche aber nicht glatt, so ist die Beseitigung allzu hoher Konzentrationsänderungen an einer Elektrode viel leichter. Silber scheidet sich aus salpetersaurer Lösung in Nadeln, also mit sehr beträchtlicher Oberfläche, ab. Enthält ein Elektrolyt 0,5 % Ag, 5,0 % Cu als Nitrate und 3 % freie Salpetersäure, so wird $D_K = 0{,}02$ Amp./qcm sowohl an wagerecht wie an senkrecht gestellter Kathode nur Silber abgeschieden. Bei 0,03 Amp./qcm genügt bei gewöhnlicher Temperatur auch bei horizontaler Anordnung der Kathode am Boden des Elektrolysiergefäßes die durch das Aufsteigen der entsilberten Lösung veranlaßte Flüssigkeitsströmung, um ein Mitausfallen des Kupfers und den begleitenden Spannungsanstieg von etwa 0,3 Volt zu verhindern. An senkrecht gestellter Kathode aber fällt kupferhaltiges Silber aus, da hier die an Silber verarmte Lösung längs der Kathode aufsteigt; doch genügt schon ein mit der Hand auszuführendes, und zwar zweckmäßig horizontal längs der Kathode hin und her gehendes Rühren, um wieder bei vermindertem Potential reines Silber zu erhalten.[2]

Ein weiterer wichtiger Fall, in welchem die erwähnten Beziehungen in besonderer Gestalt uns entgegentreten, liegt dann vor, wenn in einer Lösung, welche zwei Arten von Kationen enthalten mag, etwa einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfersulfatlösung, das eine, also hier $Cu^{\cdot\cdot}$, dauernd entladen wird,

---

[1]) H. SAND, Z. phys. Ch. **35**, 641 (1900).
[2]) Im Dresdener Laboratorium ausgeführte Versuche von A. CHILESOTTI.

ohne daß es gleichzeitig der Lösung anodisch wieder zugeführt wird, wenn also die Elektrolyse etwa mit einer Platinanode geschieht. Hält man d i e k a t h o d i s c h e S t r o m d i c h t e a u f k o n s t a n t e m, nicht zu hohem B e t r a g e, so wird zunächst nur Kupfer abgeschieden. Dabei steigt das Kathodenpotential langsam an; denn in dem Maße, wie die Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$ im ganzen Elektrolyten abnimmt, wird sie auch dicht an der Elektrode herabgehen; der Verlauf der Erscheinung wird hier durch eine Zeitpotentialkurve zu veranschaulichen sein, die einer Stromdichtepotentialkurve sehr ähnlich ist. Wird schließlich die Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$ so klein, daß die angelegte Stromdichte über den dieser Konzentration und den sonstigen Arbeitsbedingungen entsprechenden Betrag der Grenzstromdichte hinaufgeht, so bemächtigt sich der Strom auch der $H^{\cdot}$ zur Entladung, und das Potential eilt auf den hierzu erforderlichen Wert hinauf. Von jetzt ab wird Kupfer unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung abgeschieden. Indem die Konzentration des Kupfers immer weiter sinkt, wird der ihr entsprechende Betrag der Grenzstromdichte immer kleiner und dafür der Anteil der auf die Wasserstoffentwicklung entfallenden Stromdichte immer größer. Demgemäß steigt das Potential der Kathode noch etwas an, und zwar verläuft nach dem Gesagten die zeitliche Potentialveränderung hier längs der Stromdichtepotentialkurve der $H^{\cdot}$-Entwicklung, da kaum die Konzentration der $H^{\cdot}$, sondern wesentlich nur die Stromdichte ihrer Abscheidung zeitlich sich ändert. Die Stromausbeute an Kupfer, welche anfangs die theoretische war, sinkt immer mehr und geht allmählich bis zur völligen Abscheidung des Kupfers auf Null herab, so daß nun der Strom nur noch Wasserstoff entwickelt. Figur 81 veranschaulicht dieses Verhalten.[1]) In ihr ist die Zeitdauer der fortschreitenden Elektrolyse als Abszisse eingetragen, während die Ordinaten für die Kurve *ABC* die Kathodenpotentiale, für die andern Kurven Mengen Kupfer bedeuten. Von letzteren bezeichnet *DE* die der jeweilig aufgewandten Strommenge entsprechende, *DFG* die vom Strome abgeschiedene und *HG* die überhaupt im Elektrolyten vorhanden gewesene Kupfermenge. Man sieht, wie *DFG* anfangs, solange das Potential noch niedrig ist, mit *DE* zusammenfällt, sich aber gleichzeitig mit dem Eintritt des Potentialanstieges bei *B* von *DE* entfernt, bis die Kurve schließlich mit *HG* sich vereinigt.



Figur 81.

Würde man, statt den in *B* einsetzenden Potentialanstieg durch die Zuführung der erforderlichen Klemmenspannung zu gestatten, durch Regulierung des äußeren Widerstandes im Stromkreise d a s P o t e n t i a l etwas unter *B* k o n s t a n t h a l t e n, so würde jetzt die Kupferabscheidung mit theoretischer Stromausbeute aber, gemäß der dauernden Abnahme der Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$, mit immer weiter sinkender Stromstärke vor sich gehen, wie die Formel auf S. 287 zeigt, und zwar so lange, bis Kupfer in der übrig bleibenden (sehr verdünnten) Kupfersulfatlösung ein dem Kathodenpotential gleiches Gleichgewichtspotential geben würde. Ist dies erreicht, so ist kein Stromdurchgang durch Entladung von $Cu^{\cdot\cdot}$ mehr möglich.[2])

[1]) Vgl. J. Siegrist, Z. anorg. Ch. 26, 273 (1901); Z. Elektroch. 7, 268 (1900).

[2]) Die Stromstärke wird in diesem Falle aber nur dann wirklich gleich Null, wenn jeder Sauerstoff von der Kathode ferngehalten wird; anderenfalls bedingt der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff, daß die $H^{\cdot}$-Entladung unter Bildung von H_2O bzw. H_2O_2 vor sich geht und ein diesem Vorgange entsprechender Reststrom bestehen bleibt (vgl. unten Kap. 12, 1 a, β).

Dieses Beispiel erläutert übrigens wiederholt den großen Unterschied zwischen Stromleitung und Elektrolyse. An ersterer nehmen alle vorhandenen Ionenarten nach Maßgabe ihrer Konzentration und Beweglichkeit teil, an letzterer aber nur eine gewisse, nach den Potentialverhältnissen sich ergebende Auswahl. Trotzdem in unserem Beispiel die Stromleitung zur Kathode von Anfang an größtenteils von der $H^{\cdot}$ besorgt wird, unterliegen zunächst nur die $Cu^{\cdot\cdot}$ der elektrolytischen Abscheidung.

Noch zu einer weiteren Erwägung gibt unser Beispiel Anlaß: In der vorstehenden Erörterung wurde der Uebergang des Vorganges der Kupferabscheidung in den der Wasserstoffentwicklung betrachtet, ohne der durch die Wasserstoffentwicklung selbst bewirkten Aenderungen in der Bewegung des Elektrolyten nach der Kathode hin zu gedenken. Dieser Einfluß ist aber unter Umständen nicht ohne Bedeutung. Sei der Elektrolyt in Ruhe, so bewirkt der durch Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ an der Kathode veranlaßte Eintritt der Wasserstoffentwicklung eine Durchmischung der die Kathode bespülenden Lösung; die Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ wird dadurch zum Teil wieder aufgehoben. Geschähe dies so stark, daß jetzt die Konzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$ dicht an der Kathode der angewandten Stromstärke wieder genügen könnte, so würde die Wasserstoffentwicklung und der ihr entsprechende Spannungsanstieg wieder verschwinden; sobald aber das von ihr der Kathode zugeführte Kupfer wieder abgeschieden wäre, müßte wieder Wasserstoffentwicklung eintreten usf. Man müßte dann, wenn bei Eintritt der Wasserstoffentwicklung etwa durch Verminderung des äußeren Widerstandes die Stromstärke auf ihren konstanten Betrag eingestellt wäre, alsbald darauf diese Einregulierung wieder rückgängig machen und dies mehrfach wiederholen, um die Stromstärke konstant zu halten. Praktisch wird es schwer sein, durch solche regulierende Tätigkeit dem gedachten Wechsel der Erscheinungen zu folgen. Besser zu übersehen wäre er, wenn Stromquelle und äußerer Widerstand unverändert gelassen werden; dann wird der Eintritt der Wasserstoffentwicklung sich durch Steigen der Klemmenspannung an der Zelle und durch Herabgehen der Stromstärke, ihr Wiederaufhören durch Rückkehr dieser elektrischen Größen auf die vorher beobachteten Beträge kundtun, und dieses Schwanken von Stromstärke und Spannung wird in regelmäßigem Wechsel eintreten, solange seine Voraussetzung zutrifft, d. h. die durch die Wasserstoffentwicklung bewirkte vorübergehende Aufhebung der Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ groß genug ist, daß die Wasserstoffentwicklung immer wieder aufhört. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der gedachten Anordnung der Eintritt der Wasserstoffentwicklung auch mittelbar den Ersatz der $Cu^{\cdot\cdot}$ an der Kathode begünstigt, da durch das Herabgehen der Stromstärke die in der Zeiteinheit durch die Diffusion nach der Kathode gelieferte $Cu^{\cdot\cdot}$-Menge die gleichzeitig abgeschiedene in verstärktem Maße ergänzen muß. Es wird von der Gesamtkonzentration der $Cu^{\cdot\cdot}$ im Elektrolyten und der Stromdichte abhängen, wann diese Erscheinungen eintreten. Jedenfalls aber ist zu erwarten, daß, zumal in ruhendem Elektrolyten, zwischen dem Zustande, in welchem nur Kupferabscheidung stattfindet, und dem, in welchem diese regelmäßig von Wasserstoffentwicklung begleitet ist, ein solcher auftritt, in welchem beide Zustände mit den ihnen entsprechenden elektrischen Größen in regelmäßigem, häufigem und raschem zeitlichen Wechsel einander ablösen. Im vorgedachten Falle ist das freilich bisher noch nicht beobachtet, vielleicht weil jener Uebergangszustand hier nur kurz und wenig ausgeprägt ist. Sehr deutlich aber kann er bei genügender Stromdichte hervortreten in Kupfernitratlösung, die freie Salpetersäure enthält; hier werden $H^{\cdot}$, die neben $Cu^{\cdot\cdot}$ entladen werden, zunächst zur Reduktion der HNO_3 verbraucht; erst wenn auch diese an der Kathode weitgehend erschöpft ist, tritt Wasserstoffentwicklung ein, die nun neben $Cu^{\cdot\cdot}$ auch HNO_3 an die Kathode treibt und darum schnell wieder verschwindet. Da hierfür die Konzentration der HNO_3 im Elek-

trolyten noch ziemlich hoch sein darf, und die Reduktion der Salpetersäure nicht unbeträchtliche Mengen H erfordert, können hier ziemlich lange Perioden höherer Stromstärke und niederer Spannung bemerkbar werden und mit kürzeren Perioden der Wasserstoffentwicklung abwechseln.[1])

Ein solcher durch periodische Abwechslung zweier Vorgänge ausgezeichneter Verlauf einer Elektrolyse ist in sehr mannigfacher Weise beobachtet.[2]) Bedingung dafür ist, daß die Konzentration eines für den leichteren Elektrodenvorgang erforderlichen Stoffes dicht an der Elektrode unter den der Stromstärke entsprechenden Betrag herabsinkt, und dann, während der schwerer verlaufende Vorgang hervortritt, durch die von diesem bewirkte Elektrolytbewegung und die den Diffusionsvorgängen gewährte größere Wirksamkeit sich in dem der Stromstärke entsprechenden Maße wieder herstellt. So werden z. B. gewisse organische Säuren anodisch weit energischer oxydiert als ihre Anionen, also ihre Alkalisalze in alkalischer Lösung; bei kleiner OH'-Konzentration und entsprechender Stromdichte treten hier periodische Schwankungen von Stromstärke und Spannung ein[3]): ameisensaures Natron z. B. wird in 0,1-n-alkalischer Lösung mit $D_A = 0{,}01$ Amp./qcm bei 75° bei etwa 0,8 Volt Klemmenspannung ohne anodische Gasentwicklung glatt oxydiert, in 0,5-n-alkalischer Lösung aber bei 1,7 Volt unter Sauerstoffentwicklung; liegt aber die Alkalität zwischen den genannten Werten, z. B. bei 0,2-n-normal, so wechseln beide Arten des Anodenvorganges etwa alle Minuten miteinander ab, und zwar auch bei lebhaft bewegtem Elektrolyten. Es ist also die oben für den Eintritt periodischer Erscheinungen vorausgesetzte Ruhe des Elektrolyten für diese wohl erwünscht, aber nicht unbedingt erforderlich; sie können sich, wie dieses Beispiel zeigt, auch in der Diffusionsschicht abspielen.

Periodische Aenderungen können, wie in diesem Zusammenhange gleich erwähnt werden möge, nun nicht nur in dem an die Elektroden angrenzenden Elektrolyten, sondern auch auf den Elektroden selbst sich abspielen. Wird z. B. ein lösliches Sulfid mit hoher anodischer Stromdichte und ohne Elektrolytbewegung elektrolysiert, so scheidet sich auf der Anode Schwefel ab; dadurch geht die Spannung um etwa 1 Volt in die Höhe und die Stromstärke herab, und gewinnt der Elektrolyt an der Anode Zeit, durch Eindiffundieren von S'' den Schwefel zu Polysulfid zu lösen; ist dies geschehen, so ist die Spannung wieder so niedrig, die Stromdichte an der Anode wieder so hoch wie vorher, und das Spiel kann von neuem beginnen. In ähnlicher Weise bewirkt bei hoher Stromdichte das Auftreten und Wiederverschwinden fester Alkaliamalgame bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit Quecksilberkathode, von schwer löslichen Quecksilbersalzen bei der anodischen Auflösung von Quecksilber in salpetersaurer Lösung, von Nickelsuperoxydüberzügen an Platinanoden bei der Elektrolyse von Nickellösungen in Ammoniak oder Ammoniumoxalat periodische Schwankungen im Verlaufe der Elektrolyse.[4])

---

[1]) Z. Elektroch. 8, 499 und 500 (1902).

[2]) Vgl. z. B. E. Liebreich, Z. Elektroch. 27, 94 (1921) bei der Reduktion von Chromsäurelösungen.

[3]) P. Stähelin, Dissert. Zürich 1908, S. 55—65; F. Foerster u. A. Piguet, Z. Elektroch. 10, 729 (1904); J. Früh, Dissert. Dresden 1911, S. 29.

[4]) C. Koelichen, Z. Elektroch. 7, 629 (1901); F. W. Küster 46, 113 (1905); A. Coehn, Z. Elektroch. 7, 633 (1901); A. Thiel und A. Windelschmidt, Z. Elektroch. 13, 317 (1907); G. Dietrich, Dissert. Münster 1910. — Auch für reinchemische Vorgänge sind regelmäßige periodische Schwankungen in der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, die unter ähnlichen Gesichtspunkten wie die oben erwähnten elektrolytischen Erscheinungen ihre Deutung finden können; W. Ostwald, Z. phys. Ch. 35, 33 und 204 (1900); E. Brauer, Z. phys. Ch. 38, 441 (1901); G. Bredig und J. Weinmayer, Z. phys. Ch. 42, 601 (1903); 52, 240 (1905); G. Bredig, Biochem. Zeitschr. 6, 283 (1907); G. Bredig und A. v. Antropoff, Z. Elektroch. 12, 585 (1906), Z. phys. Ch. 62, 513 (1908).

γ) Konzentrationspolarisation an der Anode.

Wir haben bisher die Erscheinungen der Konzentrationspolarisation an dem Beispiel der kathodischen Metallabscheidung erläutert. Ganz entsprechend gestaltet sich die Konzentrationspolarisation bei anodischer Metallauflösung. Hier kann, wenn die Anode auf das Potential π_A polarisiert wird, die in die Lösung getretene, der Stromstärke entsprechende Menge der Metallionen $M^{\cdot\cdot}$ nur zum Teil in der gleichen Zeit aus der Elektrodennähe abwandern. Es muß also eine Anreicherung der gedachten Ionen an der Anode vor sich gehen, die ein Konzentrationsgefälle von der Anode nach der Lösung hervorruft. Denken wir uns die Anode am Boden einer Zelle horizontal angeordnet, so kann bald nur diejenige kleine Stromstärke durch sie hindurchtreten, welche die dem Potential π_A entsprechende Konzentration von $M^{\cdot\cdot}$ um den in der Sekunde abdiffundierenden Betrag wieder ergänzt. Durch lebhafte Flüssigkeitsbewegung ist wieder die Diffusionsschicht auf einen schmalen Streifen einzuschränken und damit die Stromstärke zu steigern. Deren Betrag, bzw. der der anodischen Stromdichte steht dann nach ganz ähnlichen Ueberlegungen, wie sie oben für die kathodische Stromdichte vorgenommen wurden, in einer logarithmischen Beziehung zum Anodenpotential. Auch hier ist der Stromstärke für den gleichen Elektrodenvorgang eine Grenze gesetzt, und zwar dadurch, daß die Konzentration des Metallsalzes dicht an der Anode den Sättigungspunkt überschreitet, und das Salz auf der Anode auskristallisiert. Ein solcher Salzüberzug kann dann entweder den Stromübertritt überhaupt außerordentlich erschweren, oder wenn er genügend porös bleibt, wenigstens die an der Anode herrschende Stromdichte so weit steigern, daß der Stromdurchgang jedenfalls zum Teil nicht mehr durch Lösung der Anode, sondern unter entsprechendem Potentialanstieg durch neue Vorgänge, durch elektrolytische Oxydation oder Entladung von Anionen, von statten geht. Auf die Einzelheiten dieser wichtigen Erscheinungen wird später (Kap. 11, 2 c I) eingegangen werden.

δ) Die Bedeutung und die Ermittlung der Stromdichtepotentialkurven.

Für die Praxis der Elektrolyse ergibt sich nach diesen Ueberlegungen, daß der Verlauf elektrolytischer Erscheinungen in sehr erheblichem Maße von der Stromdichte, daneben auch von der Temperatur und der Elektrolytbewegung beeinflußt wird. Man pflegt daher die bei einer Elektrolyse herrschenden Arbeitsbedingungen vornehmlich durch Angabe der Stromdichte zu beschreiben: man bezeichnet gewöhnlich mit D_K die kathodische, mit D_A die anodische Stromdichte. Man darf aber nicht vergessen, daß für die Elektrodenvorgänge unmittelbar bestimmend nur das Elektrodenpotential ist, und die Stromdichte nur mittelbar dadurch wirksam ist, daß sie das Potential beeinflußt. Es empfiehlt sich, wenn irgend möglich, bei Untersuchung elektrolytischer Vorgänge die Elektrodenpotentiale selbst zu messen, zumal die Angabe von Stromdichten zur Kennzeichnung der Arbeitsbedingungen nicht immer erschöpfend ist, da z. B. bei wechselnder Rührgeschwindigkeit der gleichen Stromdichte verschiedene Potentiale entsprechen können.

Ein wichtiges Moment ist auch die Bewegung des Elektrolyten, für deren Durchführung bei elektrolytischen Arbeiten stets gesorgt werden sollte. Bei senkrecht hängenden Elektroden könnte man geneigt sein, den Flüssigkeitsströmungen, welche durch die Aenderung des spezifischen Gewichtes der die Elektroden umgebenden Lösung hervorgerufen werden, diese Aufgabe zu überlassen. Die dadurch zustandekommende Laugenbewegung ist aber nur schwach und ungleichförmig, bei Metallabscheidungen unter Anwendung löslicher Anoden

führt sie geradezu zur Entmischung des Elektrolyten, da dieser hierbei an der Kathode aufsteigt und an der Anode nach unten sinkt. Man tut gut, besondere Bewegungseinrichtungen für den Elektrolyten vorzusehen, sei es, daß man ihn durch ein Rührwerk durchmischt, sei es dadurch, daß man ihn an den Elektroden vorbei durch die Bäder strömen läßt oder die Elektroden selbst gegen den Elektrolyten bewegt. Eine etwas lebhaftere Bewegung bringt der Strom selbst hervor, wenn er an den Elektroden Gase entwickelt; wenn diese Art der Laugenbewegung eine besondere mechanische Durchrührung auch keineswegs zu ersetzen vermag, so ist sie doch für allerlei technische Zwecke ausreichend.

Aus dem Vorangehenden erhellt, daß zur Beurteilung elektrolytischer Vorgänge nicht allein das Gleichgewichtspotential eines abzuscheidenden Stoffes gegen die gegebene Lösung zu betrachten ist, sondern auch der unter bestimmten Arbeitsbedingungen sich ergebende Gang der Stromdichtepotentialkurve des auszuführenden Vorganges.

Wäre für diese nur die bisher erörterte Konzentrationspolarisation bestimmend, so könnten, da bei gegebener Temperatur und Elektrolytbewegung die Wanderungs- und Diffusionserscheinungen annähernd in gleichem Maße, z. B. für verschiedene Kationen, wirksam sind, die Stromdichtepotentialkurven für sie also parallel laufen, die Gleichgewichtspotentiale zur ungefähren Orientierung über den zu erwartenden Verlauf der Elektrolyse allerdings unbedenklich verwertet werden. Im folgenden Abschnitte dieses Kapitels aber werden wir sehen, daß keineswegs die Konzentrationspolarisation das einzige für den Gang dieser Kurven bestimmende Moment ist. *Es ist daher unerläßlich, die elektrolytischen Vorgänge immer durch die Ermittlung ihrer Stromdichtepotentialkurven genauer zu kennzeichnen*; nur so ist es gewöhnlich möglich, den Gang der Elektrolyse bei Gegenwart mehrerer Ionenarten einigermaßen sicher überblicken zu können.

Der Gang der Stromdichtepotentialkurven ist auch dann, wenn er nur durch Konzentrationspolarisation bestimmt wird, für gegebene Arbeitsbedingungen am sichersten und einfachsten empirisch zu ermitteln.

Es sollen daher einige Vorkehrungen beschrieben werden zur Bestimmung der Elektrodenpotentiale, welche bei bestimmt gewählten Stromdichten während des Stromdurchganges herrschen.

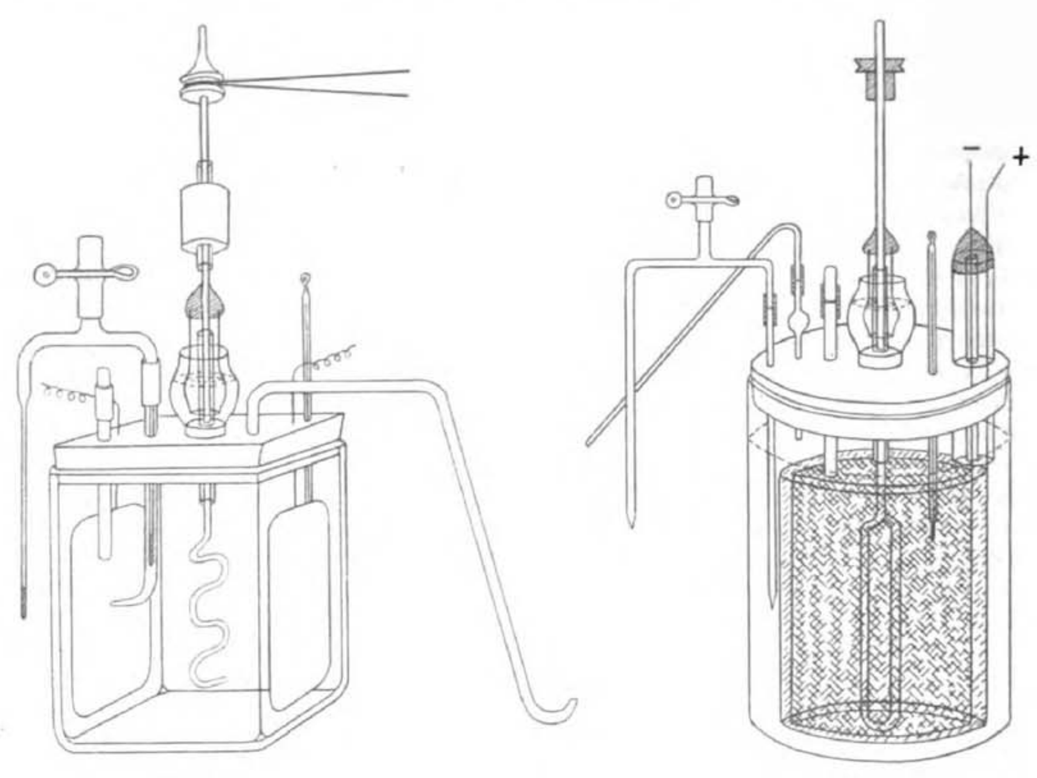
Die Aufgabe bei den fraglichen Bestimmungen besteht im besonderen darin, das Potential einer stromdurchflossenen Elektrode zu messen, während an ihrer Oberfläche überall tunlichst Gleichförmigkeit der Stromdichte herrscht und der Elektrolyt lebhaft bewegt wird. Das oben (S. 279) beschriebene Nernst-Glasersche Verfahren zur Bestimmung von Zersetzungspunkten kann man diesen Zwecken anpassen, indem man den Elektrolyten lebhaft rührt oder die Platinspitze, an der die Vorgänge verfolgt werden sollen, im Elektrolyten rasch rotieren läßt.[1]) Sobald man aber von den hierbei erforderlichen sehr kleinen Stromstärken absehen will, tut man besser, größere feststehende Elektroden zu benutzen und den Elektrolyten zu bewegen. Hierbei ist zu beachten, daß Ungleichförmigkeiten der Stromdichte entstehen können, wenn auch die Rückseite einseitig beanspruchter Elektroden von Stromlinien getroffen wird. Da ferner häufig die Elektrodenvorgänge durch Analyse der von ihnen beeinflußten Produkte näher verfolgt werden müssen, auch oft für Luftabschluß bzw. Aufsammeln und Analyse entstehender Gase zu sorgen ist, muß die Vorkehrung auch solche Operationen gestatten, ist also auch der Rührer luftdicht anzubringen.[2])

---

[1]) J. B. Westhaver, Z. phys. Ch. **51**, 65 (1905); W. Nernst und E. S. Merriam, Z. phys. Ch. **53**, 235 (1905); vgl. auch F. Weigert, Z. phys. Ch. **60**, 520 (1907) und K. Bennewitz, Z. phys. Ch. **72**, 202 (1910).

[2]) W. Loeb, Z. Elektroch. **7**, 117 (1900); s. auch E. Näf, Dissert. Dresden 1910, S. 28.

Figuren 82 und 83 zeigen hierfür passende Einrichtungen. Bei der ersteren ist die Elektrode, an der ein Vorgang verfolgt werden soll, durch den zur Normal-



Figur 82. Figur 83.

elektrode führenden Heber gegen eine möglichst ebene Seitenwand der Zelle gedrückt, so daß Stromlinien ihre Rückseite kaum treffen. Man kann letztere, wenn es die Art des Elektrolyten erlaubt, auch noch besonders isolieren, z. B. mit Zapponlack, Paraffin oder aufgeschmolzenem Glas. Eine etwas anders angeordnete Elektrode dieser Art zeigt Figur 84; hier ist das zur Bezugselektrode führende Verbindungsrohr von hinten durch die Elektrode geführt und mit seiner Mündung durch Abschleifen genau in die gleiche Ebene gebracht mit der zu untersuchenden Elektrodenfläche.[1]) Für besonders feine Messungen bedient man sich nach dem Vorgange von LUGGIN und von F. HABER[2]) einer sehr fein ausgezogenen Kapillare, zu welcher der Heber der Bezugselektrode führt, und welche parallel zur Untersuchungselektrode und dicht an dieser angebracht wird. Bei der Anordnung nach Figur 83,[3]) bei der die Elektroden aus Drahtnetz bestehen, ist von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß bei zwei konzentrischen, zylindrischen Elektroden keine Stromlinien nach außen treten, wenn der Elektrolyt nicht etwa erheblich nach oben oder unten die Elektroden übersteigt. Man mißt dann die Potentiale der äußeren Elektrode und kann dazu den Verbindungsheber zur Bezugselektrode an beliebiger Stelle hinter ihr münden lassen. Die kurzen, mit Gummi-

Figur 84.

[1]) E. MÜLLER und M. SOLLER, Z. Elektroch. **11**, 863 (1905); vgl. auch F. HABER, ebenda **4**, 507 (1898).

[2]) Z. phys. Ch. **32**, 207 (1900).

[3]) A. FISCHER, Z. Elektroch. **13**, 469 (1907); vgl. H. J. S. SAND, Jour. Chem. Soc. **91**, 374 (1907); F. FOERSTER und J. YAMASAKI, Z. Elektroch. **16**, 324 (1910).

schlauch und Glasstäbchen verschlossenen, den Deckel durchsetzenden Rohre der Zellen (Fig. 82 und 83) dienen zur Entnahme von Proben des Elektrolyten; die gekrümmten Ableitungsrohre führen zu Gassammelröhren.

b) Chemische Polarisation, Geschwindigkeit elektrolytischer Vorgänge.

Für die Erörterung der Konzentrationspolarisation wurde angenommen, daß die Vorgänge der Ionennachlieferung aus den undissoziierten Molekeln und der Ionenentladung, kurz die Elektrodenvorgänge, mit fast unendlich großer Geschwindigkeit verlaufen. Diese Annahme hat man lange Zeit in der Elektrochemie für weitgehend zutreffend gehalten. Daß dies aber nicht allgemein richtig ist, haben wir schon oben bei Besprechung der von galvanischen Elementen gelieferten Stromstärken erfahren. Die Ueberzeugung, daß die bei der Elektrolyse den Elektrodenvorgängen zugeschriebenen großen Geschwindigkeiten keineswegs immer vorhanden sind, hat sich erst allmählich Bahn gebrochen, als eine immer größere Zahl von Fällen bekannt wurde, in denen die zur Entladung von Ionen erforderlichen Polarisierungen ganz wesentlich höhere waren, als sie nach dem Ruhepotential des fraglichen Vorganges und der möglichen Konzentrationspolarisation sein konnten.

Nachdem schon v. Helmholtz und später besonders eingehend Caspari[1]) ein solches Verhalten für die kathodische Wasserstoffentladung an vielen Metallen nachgewiesen hatte, zeigte Erich Mueller,[2]) daß die elektrolytische Chlorentladung aus Alkalichloridlösungen nicht umkehrbar verläuft, trotzdem das Chlorpotential alle Zeichen der Umkehrbarkeit aufweist. Gleiches ergab sich für die anodischen Vorgänge in Alkalibromidlösung,[3]) für die Abscheidung von Kupfer und Zink aus komplexen Cyanidlösungen,[4]) des Eisens aus seinen einfachen Salzlösungen[5]) usf., bis Le Blanc[6]) durch seine umfassenden Polarisationsmessungen mit Hilfe des Oszillographen feststellte, daß in der überwiegenden Zahl von Fällen die tatsächlich zu beobachtenden Polarisationen bei den Ionenentladungen wie auch bei der anodischen Lieferung von Metallionen bald beträchtlich, bald nur wenig größer sind, als sie nach den möglichen Konzentrationspolarisationen zu erwarten sind. Nur in wenigen Fällen, wie denen der Entladung von Blei oder Quecksilber aus ihren einfachen Salzen, ließ sich, ähnlich wie es für die Jodabscheidung aus neutralen und sauren Jodkaliumlösungen schon früher von E. Brunner[7]) erkannt war, kein solcher Unterschied von merklichem Betrage feststellen. Bei jenen Untersuchungen zeigte sich, daß bei steigender Stromdichte die Polarisation für die Ionenentladungen ähnlich verläuft, wie es früher schon F. Haber und R. Russ[8]) für solche Fälle erkannt hatten, in denen primär vom Strome abgeschiedener Wasserstoff erst durch chemische Einwirkung reduzierbarer Stoffe mit beschränkter Geschwindigkeit der Elektrode wieder entzogen wird. *Es müssen also auch die primären elektrolytischen Vorgänge im allgemeinen nicht mit beliebig großer, sondern mit begrenzter Reaktionsgeschwindigkeit sich abspielen.* Die hierauf beruhenden, zu den Beträgen der Konzentrations-

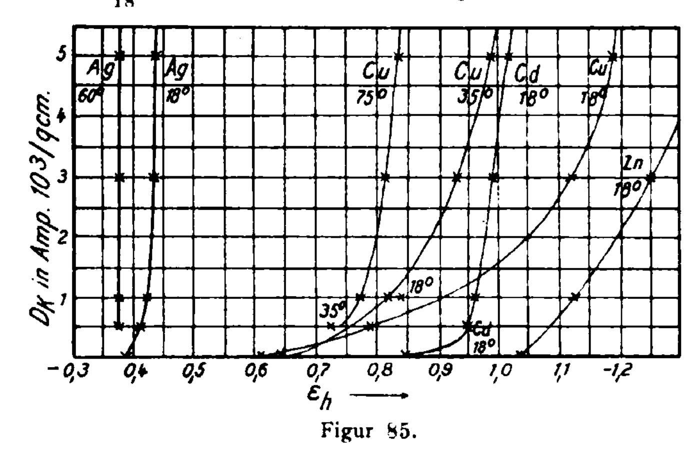
---

[1]) Z. phys. Ch. **30**, 89 (1899).
[2]) Z. Elektroch. **6**, 573 (1900); **7**, 750 (1901); **8**, 426 (1902).
[3]) F. Boericke, Z. Elektroch. **11**, 75 u. ff. (1905).
[4]) F. Spitzer, Z. Elektroch. **11**, 345 (1905).
[5]) F. Foerster, Abhdlg. d. Buns.-Ges. **2** (1909), nach Versuchen von O. Mustad.
[6]) Abhdlg. d. Buns.-Ges. **3** (1910). Auf dem gleichen Gebiete liegen Untersuchungen von D. Reichinstein, Z. Elektroch. **15**, 734, 913 (1909); **16**, 916 (1910) sowie eine Reihe späterer Mitteilungen vor.
[7]) Z. phys. Ch. **56**, 321 (1906); **58**, 1 (1906).
[8]) Z. phys. Ch. **47**, 257 (1904).

polarisation hinzukommenden Polarisationen bezeichnet man als chemische Polarisation.

Zu ihrem Studium bedient man sich, zumal wenn es sich um Feststellung der unmittelbar nach Stromschluß eintretenden oder einer rasch wechselnden Polarisation handelt, des Oszillographen, sonst gewöhnlich der Aufnahme von Stromdichtepotentialkurven nach den oben angegebenen Verfahren.

Zur näheren Beschreibung der Erscheinungen wählen wir als Beispiel die Abscheidung des Kupfers aus cyankalischer Lösung. Bei 0,1 Mol $CuCy$ und 0,2 Mol KCy auf 1 Liter wurde bei 18° und lebhafter Flüssigkeitsbewegung die in Figur 85 mit Cu_{18^0} bezeichnete Stromdichtepotentialkurve festgestellt. Ein Vergleich mit den auf die Abscheidung des Kupfers aus seiner Sulfatlösung bezüglichen Kurven der Figur 79 ergibt, daß diese weit steiler aufwärts verlaufen als die Kurve Cu_{18^0}. Eine Elektrode, wie diese, bei welcher das Verhältnis der Aenderung des Potentials zur Aenderung der Stromdichte größer ist, als es durch Konzentrationspolarisation gewöhnlich geschieht, bezeichnet man, wie beim Verhalten galvanischer Elemente (S. 231), als polarisierbar.



Figur 85.

Sollte die starke Polarisierung in unserem Falle wieder nur auf Diffusionsvorgängen beruhen, so müßte der Diffusionskoeffizent der Ionen $CuCy_2'$ und $CuCy_4'''$, welche hier in den Gleichgewichten $CuCy_2' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2\,Cy'$ bzw. $CuCy_4''' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 4\,Cy'$ die zur Entladung kommenden $Cu^{\cdot}$ nachzuliefern haben, ein sehr kleiner sein. Es liegt aber kein Anlaß zu dieser Vermutung vor, und es bleibt zur Deutung der Erscheinungen nichts anderes übrig als die Vorstellung, daß entweder die Nachlieferung der $Cu^{\cdot}$, etwa der Vorgang $CuCy_4''' \rightarrow Cu^{\cdot} + 4\,Cy'$ oder die Entladung der $Cu^{\cdot}$, also der Vorgang $Cu^{\cdot} + \ominus \rightarrow Cu$, oder beide Vorgänge nicht mit äußerst großer, sondern mit beschränkter Geschwindigkeit verlaufen.

Am nächsten liegt die Annahme, daß der chemische Vorgang der Nachlieferung der $Cu^{\cdot}$ aus den Cyankomplexen der verzögerte ist. Die Berechtigung dieser Annahme wird durch wichtige Versuche von M. Le Blanc und K. Schick [1]) dargetan, bei welchen diese eine Kaliumkupfercyanürlösung zwischen Kupferelektroden elektrolysierten mit Wechselströmen von verschiedener Wechselzahl in der Minute. Bei Gegenwart von überschüssigem Cyankali gibt der genannte Elektrolyt an der Kathode nur Wasserstoff, da dann im Gleichgewicht $CuCy_4''' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 4\,Cy'$ so wenig $Cu^{\cdot}$ vorhanden sind, daß die $H^{\cdot}$-Entladung leichter als die $Cu^{\cdot}$-Entladung erfolgt. An der Anode geht Kupfer als $Cu^{\cdot}$ in Lösung; diese $Cu^{\cdot}$ begeben sich dann mit den Cy' in das genannte Gleichgewicht. Ist dieser Vorgang vollzogen, so wird, bei Gegenwart überschüssigen Cyankalis, wenn beim Stromwechsel die Anode Kathode wird, kein Kupfer wieder abgeschieden, sondern nur Wasserstoff; ist das $Cu^{\cdot}$ aber noch nicht oder noch nicht vollständig mit Cy' ins Gleichgewicht getreten, so wird es im Augenblick der kathodischen Polarisierung wieder abgeschieden, die Gewichtsabnahme der Kupferelektrode muß dann kleiner sein als derjenigen Strommenge entspricht, mit welcher sie anodisch

[1]) Z. phys. Ch. **46**, 213; Z. Elektroch. **9**, 636 (1903).

polarisiert wurde. Tatsächlich ergab sich, daß bei wenigen Tausend Wechseln in der Minute das Kupfer fast genau der Strommenge entsprechend in Lösung ging, während bei 20000 bis 40000 Wechseln die gelöste Kupfermenge viel kleiner war. Jetzt ist also, wie man annehmen darf, die Zeit eines Stromwechsels zu klein, als daß das vom vorangehenden Stromstoß in Lösung geführte $Cu^{\cdot}$ hier mit den Cy' ganz in das Gleichgewicht getreten wäre. Umgekehrt wird natürlich auch die Nachlieferung von $Cu^{\cdot}$ aus $CuCy_4'''$ Zeit brauchen, wenn jene, wie es bei mäßigem Cyankaliüberschuß der Fall ist, an der Kathode entladen werden.[1])

Eine weitere Bestätigung unserer Annahme ist es, daß beim Zink, für das sich auch Verzögerung in der Bildung der Cyanidkomplexe nachweisen ließ, ebenfalls starke Polarisierung bei der kathodischen Abscheidung auftritt, daß diese aber ausbleibt, wo jene Verzögerung nicht hervortritt. Silber und Kadmium werden, wie die Kurven Ag_{18^0} und Cd_{18^0} in Figur 85 zeigen, mit nur geringer Polarisierung aus cyankalischer Lösung abgeschieden, und gerade bei ihnen konnten Le Blanc und Schick auch selbst bei höchster Frequenz keine Verzögerungen in der Komplexbildung nachweisen.

Hiernach darf man die Annahme, daß die Einstellung der Dissoziationsgleichgewichte komplexer Metallcyanionen mit ihren Spaltungsprodukten unter Umständen eine verzögerte sein kann, nicht von der Hand weisen und darf die starken kathodischen Polarisierungen in diesen Fällen als chemische Polarisationen betrachten. Da auch sonst gerade bei der Metallabscheidung aus Komplexsalzlösungen erhebliche Polarisierung zu beobachten ist, wird man sie auf ähnliche Verzögerungserscheinungen zurückführen dürfen. Selbst in den Lösungen der einfachen Metallsalze könnten die dort in Gestalt von Ionenhydraten vorhandenen Komplexe mit beschränkter Geschwindigkeit zerfallen, so daß auch hier chemische Polarisation möglich ist. Diese ist, wie schon bemerkt, in der Tat auch bald mehr bald weniger vorhanden. Schon die Kupferabscheidung aus Sulfatlösung, auf welche die Kurven der Figur 79 sich bezogen, ist nicht ganz frei von chemischer Polarisierung[2]), und sehr beträchtlich ist sie für die Abscheidung des Eisens oder Nickels aus ihren Sulfat- oder Chlorürlösungen. Der Langsamkeit bei der Ionenbildung muß auch eine solche der Rückbildung der Komplexe aus überschüssigen Ionen entsprechen. Daher müßte bei anodischer Auflösung von Metallen eine nur mit beschränkter Geschwindigkeit wieder verschwindende Anhäufung ihrer Ionen an der Anode in den vorerwähnten Fällen eintreten und chemische Polarisation an der Anode hervorrufen. Tatsächlich tritt dies auch stets ein. Freilich ist bei alledem nicht zu übersehen, daß in keinem Falle uns die Geschwindigkeit des Zerfalls der Komplexionen zahlenmäßig bekannt ist, wir also nicht beurteilen können, wie weit unsere Erklärung

---

[1]) Folgt man den Ueberlegungen von F. Haber (Fußnote S. 162), nach denen die oft sehr kleinen, mit hoch komplexen Ionen im Gleichgewicht befindlichen Metallionenkonzentrationen nicht unmittelbar potentialbestimmend sein können, so darf man diese auch umgekehrt nicht als das Material für die elektrolytische Metallabscheidung aus solchen Lösungen ansehen. Wie aber nach Haber das Potential von Metallen in hoch komplexen Salzen durch die komplexen Ionen selbst bestimmt wird, so darf man auch annehmen, daß die elektrolytische Abscheidung des Metalles unmittelbar aus den komplexen Ionen erfolgt, in obigem Falle z. B. im Sinne der Gleichung: $CuCy_4''' + \ominus \rightarrow Cu + 4\, Cy'$. Ein derartiger Vorgang kann zu seiner Vollendung einer gewissen Zeit bedürfen, und muß sich in seinem Verlaufe ganz so gestalten, als ob die Kupferabscheidung so verliefe, daß aus $CuCy_4'''$ zunächst $Cu^{\cdot}$ mit beschränkter Geschwindigkeit gebildet, und dann momentan entladen würde. Eine Stütze für diese Auffassung kann man darin erblicken, daß aus Lösungen, welche nur das Salz $KCuCy_2$ enthalten, die Kupferabscheidung wenigstens bei ganz kleinen Stromdichten nahezu reversibel verläuft (A. Hoing, Z. Elektroch. **22**, 286 [1916]); hier läßt die geringere Komplexität von $CuCy_2'$ immer noch genug $Cu^{\cdot}$ zur unmittelbaren Entladung verfügbar. Erst bei zunehmendem KCy-Gehalt, wenn immer mehr des hoch komplexen $CuCy_4'''$ entsteht, ist der Strom gezwungen, diese Kationen zu entladen und die dazu erforderliche Mehrarbeit aufzuwenden.

[2]) R. Goebel, Dissert. Dresden 1912; D. Reichinstein und A. Zieren, Z. Elektroch. **19**, 530 (1913).

den Erscheinungen auch quantitativ genügt. Es fehlt nicht an Gründen, hieran in manchen Fällen sehr zu zweifeln, wie z. B. bei den eben erwähnten starken Polarisierungen, durch welche die Eisenmetalle ausgezeichnet sind; man wird sich also auch nach anderen Ursachen der chemischen Polarisation umzusehen haben.

Solche lassen sich auch noch nach mehrfacher Richtung erwarten. Bisher haben wir allein den Gedanken verfolgt, daß die Polarisation einer Elektrode durch die an ihr — sei es durch die Langsamkeit der Diffusion, sei es durch verzögerte chemische Nachlieferung — stattfindenden Konzentrationsänderungen der am Elektrodenvorgang teilnehmenden Ionen veranlaßt wird. Im Sinne der NERNSTschen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

bedeutet dies die Zurückführung der Steigerung von ε auf eine Verminderung von p. Das gleiche kann aber auch geschehen, wenn P während des Stromdurchganges einen Wert erhält, der erheblich über seinem Gleichgewichtsbetrage liegt, also wenn ein Stoff, der an einer Elektrode abgeschieden wird, hier in größerer Konzentration oder auf irgendeinem anderen Wege in höherer freier Energie primär zur Abscheidung gelangt, als es im Gleichgewicht möglich wäre. Dies könnte nur geschehen, wenn ein solcher Stoff einen derartigen, als Uebersättigung zu bezeichnenden Zustand viel schneller als seinen Gleichgewichtszustand annähme und ihn nur träge wieder verließe. Da der Eintritt wie der Ausgleich solcher Uebersättigung eine chemische Veränderung bedeutet, hat man auch hier ein Recht, von chemischer Polarisation zu sprechen. Diese würde hier auf Vorgängen auf bzw. in der Elektrodenoberfläche beruhen, während sie in den vorerörterten Fällen auf Vorgängen in der die Elektroden unmittelbar umgebenden Lösung zu suchen wäre. Die Möglichkeit, das eine oder das andere nachzuweisen, gäbe den Weg, zwischen beiden Arten von chemischer Polarisation experimentell zu unterscheiden. Auf vorübergehende starke Anhäufung primärer bzw. sekundärer Produkte von Elektrodenvorgängen lassen sich in der Tat mehrere, und zwar besonders wichtige chemische Polarisationserscheinungen zurückführen. Sie können mannigfaltige Gestalt annehmen, ihre eingehendere Besprechung wird daher zweckmäßig bis zur näheren Erörterung der einzelnen elektrochemischen Vorgänge verschoben. Hier mag der Hinweis genügen, daß bei elektrolytischer Abscheidung gasförmiger Stoffe dieser Fall besonders hervortritt; schon im folgenden Kapitel werden wir sehen, wie gerade die chemische Polarisation bei der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff hierher gehört.

Zu diesen Möglichkeiten der Trägheit in der Nachlieferung der zum Entladungsvorgang unmittelbar gebrauchten bzw. in der Beseitigung der dabei unmittelbar erzeugten Stoffe kann nun noch die Trägheit des Entladungsvorganges selbst hinzutreten. Ueber dessen näheren Mechanismus haben wir noch keine genaueren Vorstellungen, doch scheint zurzeit kein Grund vorzuliegen, aus dem die Annahme verzögerter elektrochemischer Entladungen ganz zu leugnen wäre. Es erscheint vielmehr wohl denkbar, daß z. B. der Vorgang der Dissoziation von Metallatomen in Ionen und Elektronen unter Umständen ähnlich wie mancher rein chemische Dissoziationsvorgang durch irgendwelche Hemmungen zeitlich beschränkt ist. Freilich ist man, wenn man von dieser Annahme Gebrauch macht, von einer exakt messenden Verfolgung einer solchen Hypothese zurzeit besonders weit entfernt. Will man sie entbehren, so muß man, wenn nachweislich die Ursache der Polarisation auf der Elektrode zu suchen ist, zu der vorerwähnten Annahme seine Zuflucht nehmen, nach welcher der primäre Elektrodenvorgang nur dann rasch verläuft, wenn er Produkte von höherer freier Energie, als sie von Gleichgewicht vorliegen, zur Abscheidung bringt. Handelt es sich um

die Abscheidung von Kationen oder Anionen an den Elektroden, so ist eine solche Vorstellung immer möglich, da auch zur Deutung einer verzögerten Metallabscheidung vielleicht die eines in wechselnder Konzentration auftretenden primären, erst nachträglich zum gewöhnlichen Metall führenden Produktes nicht ganz auszuschließen wäre.[1]) Für die anodische Auflösung der Metalle, die, wie wir aus den Passivitätserscheinungen noch näher sehen werden, auch starke Verzögerungen erfahren kann, böte solche Auffassung manche, aber wohl nicht unüberwindliche Schwierigkeiten, wenn man nur die Beziehung der Anode zu etwa auftretenden primären Produkten hier als potentialbestimmend in Betracht zieht.[2]) Immerhin kann heute noch nicht gesagt werden, wie weit durch solche Hilfsvorstellungen die Annahme ganz vermieden werden kann, daß auch der primäre Elektrodenvorgang unter Umständen Verzögerungen erleidet. Die weitere Entwicklung der Elektronenlehre wird wohl auch diese heute noch offene Frage über die Einzelheiten des Mechanismus des Ueberganges von Ionen in den ungeladenen Zustand bzw. des umgekehrten Vorganges näher zu beantworten haben.

Die allgemeinen, die chemische Polarisation beherrschenden Gesetzmäßigkeiten zeigen sich insofern der Konzentrationspolarisation ähnlich, als auch sie im allgemeinen mit steigender Temperatur eine Verminderung erfährt.

Da die Geschwindigkeiten chemischer Vorgänge im homogenen System mit steigender Temperatur meist sehr stark anwachsen, zwischen 0° und 100° für 10° gewöhnlich auf das 2,5- bis 3fache, so werden bei erhöhter Elektrolyttemperatur auch die die chemische Polarisation hervorrufenden Reaktionsverzögerungen bald sich stark vermindern und die Stromdichtepotentialkurven steiler ansteigen. Wie erheblich dieser Temperatureinfluß ist, zeigen in Figur 85 die auf die Kupfer-

---

[1]) Ueber einen, übrigens schon früher mehrfach in der gleichen Richtung unternommenen Versuch, diesen Gedanken etwas näher auch für die Metallabscheidung zu verfolgen, s. C. W. BENNETT und J. G. THOMPSON (Z. Elektroch. **22**, 233 [1916]); dieser Versuch kommt aber im Grunde genommen auf die Annahme hinaus, daß Metallionen wenigstens von einem Teile ihrer Ladung mit Verzögerung verlassen werden.

[2]) Man hat, um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, auch die Ansicht ausgesprochen (O. SACKUR, Z. Elektroch. **10**, 841 [1910]; E. P. SCHOCH und C. P. RANDOLPF, Jour. Phys. Chem. **14**, 719 [1910]), daß an der Anode ein Vorgang $M + n \oplus \rightarrow M^{n\oplus}$, bzw. $M \rightarrow M^{n\oplus} + n\ominus$ gar nicht stattfindet, sondern die Anodenvorgänge ganz allgemein auf der Entladung von Anionen beruhen, daß also der Strom ganz allgemein aus Lösungen auf Elektroden nur durch Entladung von Ionen übergehen könnte. Dann würden die entladenen Anionen entweder mit großer Geschwindigkeit mit dem Metall der Anode in Wechselwirkung treten (unpolarisierbare lösliche Anoden), oder mit einer verminderten, zu ihrer mehr oder weniger starken Anhäufung führenden Geschwindigkeit (polarisierbare lösliche Anode) oder überhaupt mit der Anode nicht reagieren und zur Entwicklung von Halogenen oder Sauerstoff führen (unlösliche Anode). Diese Auffassung ist von F. HABER und J. ZAWADZKI (Z. phys. Ch. **78**, 228 [1911]) durch Versuche gestützt worden, in denen sie zeigten, daß bei der Elektrolyse fester Pastillen der Halogensilbersalze oder des Silbersulfats zwischen Silberelektroden eine Polarisationsspannung auftritt, die z. B. der freien Energie der Bildung von Bromsilber oder Jodsilber entspricht, und um so länger und genauer bestehen bleibt, je niedriger die Temperatur gehalten wird, bei gewöhnlicher Temperatur aber ziemlich rasch verschwindet. Hier scheidet also der Strom nachweislich Anionen ab, und erst diese reagieren mit der Silberanode; je geringer daher die Reaktionsgeschwindigkeit gehalten wird, um so länger hält sich die durch das entladene Anion bedingte Polarisation der Anode. Wenn auch hier die für den Mechanismus des Lösungsvorganges löslicher Anoden oben gemachte Annahme voll verwirklicht ist, so erscheint es doch zweifelhaft, ob man die mit festen Elektrolyten gewonnenen Ergebnisse auf die Fälle übertragen kann, in denen die Metalle in ein für ihre Ionen aufnahmefähiges, elektrolytisch dissoziierendes Medium tauchen, also auf wässerige Lösungen. Die obige Vorstellung würde auch mit derjenigen eines den Metallen innewohnenden elektrolytischen Lösungsdruckes, jedenfalls ohne weiteres, nicht vereinbar sein. Da aber diese sich auch aus der neueren Atomtheorie ergibt, die den Metallatomen ein Streben, in Ionen und Valenzelektronen gewissermaßen zu dissoziieren, zuschreibt, und da sie durch ihre große Anschaulichkeit und Fruchtbarkeit die Elektrochemie außerordentlich gefördert hat, und eine gleich einfache Vorstellung aus der obigen veränderten Anschauungsweise wohl kaum zu gewinnen ist, so soll diese hier nicht näher verfolgt werden.

abscheidung aus cyankalischer Lösung bei 35° und 75° bezüglichen Kurven $Cu_{35°}$ und $Cu_{75°}$ im Vergleich mit $Cu_{18°}$.

Andererseits kann durch erhöhte Rührgeschwindigkeit, da diese auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge ohne unmittelbaren Einfluß ist, die chemische Polarisation nicht beseitigt oder auch nur erheblich eingeschränkt werden, ein Verhalten, welches stets auf das Vorhandensein solcher Polarisation hinweist; je weniger das Elektrodenpotential bei gegebener Stromstärke durch Elektrolytbewegung herabgesetzt wird, um so stärker wird die chemische Polarisation gegenüber der Konzentrationspolarisation vorwalten.

Insofern jene, soweit sie auf verzögerter Nachlieferung der abzuscheidenden Ionen beruht, in ihrer Wirkung als verstärkte Konzentrationspolarisation angesehen werden darf, kann es auch bei chemischer Polarisation zur Ausbildung einer Grenzstromstärke kommen. Diese wird für einen bestimmten Vorgang bei gleicher Temperatur und Lösung um so kleiner sein, je stärkere chemische Polarisation der Vorgang erfährt. Denn je geringer etwa für die Abscheidung eines Ions seine Nachlieferungsgeschwindigkeit wird, ein um so geringerer Verbrauch genügt, um seine Konzentration an der stromdurchflossenen Elektrode auf Null herabzusetzen.

Daraus ergibt sich, daß auch bei Vorhandensein von chemischer Polarisation, in Anwesenheit etwa mehrerer Kationen, in ähnlicher Weise, wie es schon für die Wirkung der Konzentrationspolarisation dargetan wurde, die gleichzeitige Abscheidung beider Ionen eintreten kann.

Die Erscheinungen sind aber hier doch nicht ohne Besonderheit. In Figur 85 sieht man, daß die auf 18° bezüglichen Stromdichtepotentialkurven für die Abscheidung des Kadmiums und Kupfers aus cyankalischer Lösung sich schneiden, wenn der Cyankaligehalt des Elektrolyten auf dem geringen Ueberschuß gehalten wird, wie in den Lösungen, auf welche sich diese Kurven beziehen. Ein solches Ueberschneiden wäre bei bloßer Konzentrationspolarisation kaum möglich, da diese, wie schon erwähnt, unter vergleichbaren Bedingungen auch für verschiedene Vorgänge immer in etwa gleichem Maße sich einstellt, während die chemische Polarisation auch bei sehr ähnlichen Vorgängen stark wechseln kann. Aus solcher Kurvenlage ergibt sich, daß — mindestens innerhalb eines bestimmten Potentialgebietes — zwei verschiedene Vorgänge gleiche Potentiale beanspruchen, also von vornherein nebeneinander verlaufen können, und zwar ohne daß das Ueberschreiten einer Grenzstromstärke erfolgt, und ohne daß das Potential sprungweise von einer Stromdichtepotentialkurve auf die andere überzugehen braucht. In dem beiden Kurven gemeinsamen Potentialgebiete messen die der gleichen Abszisse zugehörenden Ordinaten etwa das Verhältnis der Stromdichten, mit denen bei dem gleichen Potential beide Vorgänge nebeneinander verlaufen: man sieht, daß bei Potentialen unterhalb des Schnittpunktes der Kurven die Kupferabscheidung, oberhalb derselben die Kadmiumabscheidung überwiegen muß. Während bei bloßer Konzentrationspolarisation die Abscheidung eines zweiten Metalles nur einsetzt, weil die des ersten aus Materialmangel unmöglich geworden ist, könnte hier auch bei höherer Stromdichte das Kupfer sehr wohl noch abgeschieden werden; das Kadmium tritt nur deshalb hervor, weil bei gesteigerter Stromdichte seine Abscheidung die leichtere ist. Die so große Verschiedenheit der Polarisation, welche die Kupfer- und Kadmiumabscheidung in cyankalischer Lösung erfahren, kann noch weiter dadurch gesteigert werden, daß man den Cyankaligehalt, der für die sich schneidenden Kurven für 0,1 $CuCy$ bzw. 0,1 $\frac{CdCy_2}{2}$ je 0,2 KCy beträgt, z. B. auf 0,35 KCy in 1 Liter erhöht. Dann liegt die Kurve für Kupfer in ihrem ganzen Verlauf bei höheren Kathodenpotentialen als die des Kadmiums, und diese Lage, die durch die besonders große Empfindlichkeit des Gleichgewichtspotentials des Kupfers

gegen cyankalische Lösungen (vgl. S. 182) mitbestimmt wird, bringt es zuwege, daß jetzt der Strom auch bei Gegenwart von Kupfer nur Kadmium abscheidet. Für Sulfatlösungen hingegen, aus welchen beide Metalle mit nur geringer und etwa gleicher chemischer Polarisation abgeschieden werden, laufen die Stromdichtepotentialkurven für äquivalente Lösungen einander parallel und die Kupferkurve in einem Abstande von 0,75 Volt unter der des Kadmiums, so daß dann aus kadmiumhaltiger Lösung das Kupfer bis zur Grenzstromdichte leicht frei von Kadmium abgeschieden werden kann.

Der Fall, daß Stromdichtepotentialkurven sich schneiden und dann durch Wechsel der äußeren Bedingungen sich gegeneinander und aneinander vorbei verschieben können und dadurch von zwei möglichen elektrochemischen Vorgängen bald der eine, bald der andere stärker vorwalten kann, kommt bei chemischer Polarisation sehr oft und in mannigfachem Wechsel vor, und wir werden ihm noch mehrfach begegnen.

Schließlich seien die Beziehungen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zur elektrolytischen Polarisation auch noch von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus behandelt, dessen Benutzung manchmal recht zweckmäßig ist, und der, schon von Berthollet angeregt, besonders von Nernst in seiner Bedeutung wieder gewürdigt worden ist. Für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen kann man ähnlich dem für die Stromstärke in einem Stromkreise maßgebenden Ohm schen Gesetz die folgende Beziehung aufstellen:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Triebkraft der Reaktion}}{\text{Reaktionswiderstand}}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit, also die in der Zeiteinheit durch einen chemischen Vorgang veranlaßte Konzentrationsänderung, ist danach um so größer, je höher die Triebkraft des reagierenden Systems, die Aenderung der freien Energie bei dem Vorgange, ist, und je kleiner die der Betätigung dieser Triebkraft entgegenstehenden Reaktionswiderstände sind.

Die Natur des Reaktionswiderstandes kennen wir zurzeit ebensowenig wie bis vor kurzem z. B. die des elektrischen Widerstandes von Metallen, doch wissen wir, daß die unter diesem Worte zusammengefaßten Einflüsse oft so mächtig sind, daß sie ein System von solcher Reaktionsfähigkeit wie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur im Knallgase reaktionslos machen, ganz so wie z. B. ein galvanisches Element, welches ohne Schließungskreis ist und nur von Luft umgeben ist, stromlos bleibt, da der Leitungswiderstand der Luft sehr groß ist. Die Reaktionswiderstände werden stets durch Temperatursteigerung stark vermindert und können durch die Gegenwart gewisser Stoffe — im obigen Falle z. B. durch Platinschwarz — bald sehr vermindert, bald auch erhöht werden. Diese Wirkungen sind die früher für die elektromotorische Betätigung chemischer Vorgänge schon erwähnten katalytischen Beeinflussungen chemischer Vorgänge; sie haben, wie wir sehen werden, auch bei den elektrolytischen Vorgängen eine sehr große und mannigfache Bedeutung.

Da die Geschwindigkeit elektrochemischer Vorgänge und die Stromstärke sich gegenseitig bedingen, so wird diese für einen bestimmten Vorgang bei gegebener Triebkraft, welche hier dem Abstande des Potentials der polarisierten Elektrode vom Gleichgewichtspotential dieser Elektrode entspricht, um so kleiner sein, je größer die Reaktionswiderstände sind; bzw. eine bestimmte Stromstärke wird eine um so stärkere Polarisierung einer Elektrode erfordern, je größere Reaktionswiderstände dem an ihr durchzuführenden chemischen Vorgange entgegenstehen.

c) Depolarisation.

Im voraufgehenden Abschnitte wurde auch der Fall erörtert, daß durch Anhäufung des an einer Elektrode zur Abscheidung gelangten Stoffes über das Gleichgewicht hinaus eine Polarisation der Elektrode eintritt. Auch das Entgegengesetzte, eine Depolarisation, also ein Zurückbleiben der Konzentration eines an einer Elektrode abgeschiedenen Stoffes hinter der im Gleichgewicht zulässigen Höchstkonzentration, der Sättigungskonzentration, ist unter dem Einflusse des Stromes möglich, wenn der Elektrodenvorgang einen Stoff abscheidet, welcher in der Elektrode selbst oder ihrer Umgebung löslich ist.

Zur Erläuterung sei eine Platinanode betrachtet, an der durch anodische Polarisierung Chlorionen zu freiem Chlor entladen werden. Das Chlorpotential ergab sich früher (S. 198) in seiner Abhängigkeit von der Konzentration des freien Chlors und der Chlorionen zu

$$\varepsilon = + \frac{0{,}0002\, T}{2} \log \frac{k c_{Cl_2}}{(c_{Cl'})^2}.$$

Ein gleichförmiger Strom reinen Chlors kann an einer mit Chlorionen in Berührung befindlichen Platinanode nur entwickelt werden, wenn an ihr c_{Cl_2} der Sättigungskonzentration der Lösung mit Chlor unter Atmosphärendruck mindestens gleich ist, und mindestens das entsprechende Chlorpotential an der Elektrode erreicht ist. In starker Salzsäure, in der die chemische Polarisation der anodischen Chlorentwicklung verschwindet, ist das der Fall.

Wendet man aber gegenüber der gleichen Chlorionenlösung eine geringere anodische Polarisierung an, so wird ein Stromdurchgang nicht etwa völlig ausbleiben, sondern, da Chlor in Wasser sich löst, c_{Cl_2} also zwischen Sättigungskonzentration und Null alle Werte annehmen kann, wird sich die Lösung an der Elektrode mit dem von außen angelegten Potential dadurch ins Gleichgewicht stellen, daß der Vorgang $2\,Cl' + 2\oplus \rightarrow Cl_2$ vor sich geht, und zwar so lange, bis dadurch c_{Cl_2} an der Elektrode den dem angelegten Potential entsprechenden Wert angenommen hat. Dadurch erfolgt ein kurzer Stromstoß; seine Stärke müßte auf Null herabgehen, sobald das Gleichgewicht zwischen Elektrode und Lösung, d. h. der dem Wert von ε entsprechende Betrag von c_{Cl_2}, erreicht ist.

Da aber das in der nächsten Umgebung der Anode abgeschiedene Chlor in den übrigen, davon noch freien Elektrolyten abdiffundieren kann, wird sich dadurch seine Konzentration an der Anode immer wieder verringern, die auftretende Stromstärke kann dann nicht gleich Null werden, sondern es wird zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts zwischen c_{Cl_2} und dem angelegten Potential ein weiterer, wenn auch viel kleinerer Stromdurchtritt als anfangs erforderlich; der zuerst eingetretene Stromstoß geht in einen Reststrom über. Seine Stärke nimmt um so mehr ab, je geringer für das freie Chlor das Diffusionsgefälle gegenüber der weiteren Umgebung der Anode wird. Gelangt das Chlor allmählich bis an die Kathode und wird hier wieder zu Chlorion reduziert, so bildet sich ein stationärer Zustand aus, in welchem das bis an die Kathode in einer bestimmten Zeit gelangende Chlor in eben dieser Zeit an der Anode wieder nachgebildet wird, und diese Diffusions- und Konvektionsvorgänge die Stärke des schließlich verbleibenden Reststromes bestimmen.[1]) Die Aenderungen, die $c_{Cl'}$ bei diesen Vorgängen erfährt, können außer Betracht bleiben, da sie wegen der kleinen Stromstärken nur geringfügig sind.

Da gerade die Halogene den Fall bezeichnen, daß das Produkt des Entladungsvorganges im Elektrolyten beträchtlich löslich ist, so werden ihre Ionen mit nicht

[1]) Zu ihrer Theorie vgl. H. Danneel, Z. Elektroch. 4, 211 und 227 (1897).

ganz unbeträchtlichen Stromdichten stets schon erheblich unterhalb des der Sättigungskonzentration entsprechenden Potentials entladen; schon unter diesem steigen die Stromdichtepotentialkurven der Halogenentladung stetig an und zeigen an diesem Potential keinen ausgeprägten Knickpunkt. An Lösungen von Halogeniden sind daher Zersetzungsspannungen in der üblichen Weise nicht zu finden. Man kann aber solche, freilich nicht scharf gekennzeichnete, Spannungen aufsuchen, von denen ab ein vorher nur schwacher Stromdurchgang rasch an Stärke zunimmt. Würde dies erst bei der Sättigung der Lösung mit freiem Halogen eintreten, so müßten für $^1/_1$-normale Halogenwasserstoffsäuren diese Spannungen den Abständen der der Sättigung mit Halogen entsprechenden Potentiale vom Potential $H_2/1\text{-}n\text{-}H^{\cdot}$, also ihren ε_h-Werten, gleichkommen. In Wirklichkeit weichen von diesen die in genannter Weise bestimmten Zersetzungsprodukte um so weiter ab, je löslicher die Halogene sind:

Zersetzungspunkte von $^1/_1$-n-Halogenwasserstoffsäuren		ε_h der mit Halogen gesättigten Lösungen gegen $^1/_1$-n-X'		Löslichkeit der Halogene in Wasser Mol/Liter bei 25°	
HCl	1,31 Volt	Cl_2	+1,366 Volt	Cl_2	0,064
HBr	0,94 „	Br_2	+1,121 „	Br_2	0,312
HJ	0,52 „	J_2	+0,566 „	J_2	0,00134

Die Beziehungen zwischen der Stromstärke und dem Diffusionsvorgange, dem der entladene Stoff unterliegt, sind bei dessen wachsender Anreicherung in der Lösung ganz ähnliche, wie bei dem oben betrachteten Fall der zunehmenden Konzentrationsverminderung der abzuscheidenden Ionen. Wie hier die Bewegung des Elektrolyten die einem bestimmten Potential entsprechende Stromstärke auf höhere Beträge bringt, so kann durch das gleiche Mittel auch im vorliegenden Falle die Stärke des Reststromes erheblich vergrößert werden, zumal dann, wenn nach dem angelegten Potential die Konzentration etwa des freien Chlors nicht allzu klein bleibt.

Besonders kann aber die Stärke eines Reststromes dadurch gesteigert werden, daß ein Körper zugegen ist, welcher durch chemische Wechselwirkung mit dem vom Strome abgeschiedenen Stoffe dessen Konzentration immer wieder vermindert, also eine beschleunigte Nachlieferung verlangt. Derartig wirkende Stoffe werden wieder als Depolarisatoren bezeichnet. Die Gegenwart einer durch gelöstes Chlor leicht chlorierbaren Substanz würde die anodische Chlorabscheidung auch bei solchen Potentialen sehr befördern können, welche nur kleinen Werten von c_{Cl_2} entsprächen. Je schneller solche chemische Wechselwirkung stattfinden kann, um so besser ist die depolarisierende Wirkung des Vorganges, um so größer die Stromstärke auch bei einem Potential, bei dem nur kleine Konzentrationen des abzuscheidenden Stoffes an der Elektrode frei werden können.

Ein im Elektrolyten mit wechselnder Konzentration löslicher Stoff ist dies auch, wie wir bei Erörterung des Wasserstoffpotentials dartaten, in der ihn abscheidenden Elektrode: er verteilt sich zwischen beiden. Während bei den Halogenen die Löslichkeit in den Elektroden allem Anscheine nach äußerst gering ist, erscheint sie sehr ausgesprochen und mannigfaltig bei Wasserstoff und Sauerstoff. In den Zuständen, in denen diese Elemente von den Elektroden aufgenommen werden, sind sie gegenüber vielen Stoffen durch große Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnet. So kann elektrolytisch in Elektroden abgeschiedener Wasserstoff auch bei Konzentrationen, die bei weitem noch nicht mit Wasserstoff von Atmosphärendruck im Gleichgewicht stehen, sehr schnell mit allerlei Oxydationsmitteln in Wechselwirkung treten und sie reduzieren. Die Gegenwart solcher Depolari-

satoren erlaubt dann, daß eine Lösung, welche ohne solche Körper erst bei dem zur Wasserstoffentwicklung aus ihr ausreichenden Kathodenpotential reichlichen Stromdurchgang erlauben würde, dies schon bei einem erheblich niederen Potential tut; statt gasförmigem Wasserstoff wird dann vom Strome an der Kathode ein Reduktionsprodukt und Wasser geliefert. Ganz ähnlich kann die elektrolytische Sauerstoffentwicklung durch Reduktionsmittel eine Depolarisation erfahren. Auf diese sehr wichtigen Erscheinungsreihen der elektrolytischen Reduktion und Oxydation werden wir in späteren Kapiteln eingehend zurückkommen.

Man könnte glauben, daß diese Betrachtungen auf die elektrolytische Metallabscheidung, die in den beiden vorangehenden Abschnitten vorwiegend als Beispiel elektrochemischer Vorgänge diente, keine Anwendung finden, da die Metalle in Wasser völlig unlöslich sind. Allerdings gibt reines Metall gegenüber einem bestimmten Elektrolyten und bei gegebener Temperatur nur ein Potential. Da aber die Metalle sich miteinander legieren können, wird ein auf einem fremden Metall niedergeschlagenes sich in ihm lösen und dann auch wechselnde Konzentrationen annehmen können. Es kann also auch ein Metall unterhalb des von ihm im reinen Zustande angenommenen Gleichgewichtspotentials auf einem Fremdmetall vom Strome abgeschieden werden. Da aber die Diffusion in festen Stoffen nur äußerst träge verläuft, kann dies im allgemeinen nur für sehr kleine Metallmengen gelten, welche von ganz kleinen Strömen abgeschieden werden; schon in sehr kurzer Zeit wird die Oberfläche der Elektrode sich mit dem reinen abgeschiedenen Metall überzogen haben, welches die in den ersten Augenblicken entstandenen Legierungen bedeckt. Daß in der Tat ein Platinblech, auf welchem nur Spuren eines anderen Metalles galvanisch niedergeschlagen sind, ein Potential zeigt, welches unter dem dieses Metalles im reinen Zustande liegt, ist von A. Overbeck [1]) nachgewiesen, und D. Reichinstein [2]) hat gezeigt, daß bei der Abscheidung von Zink auf einer Palladiumkathode man mit Hilfe des Oszillographen den stetigen zeitlichen Anstieg des Kathodenpotentials bis auf die dem Zink entsprechende Höhe verfolgen kann.

Man wird also auch kleine Stromstöße und sehr schwache Restströme erwarten dürfen, wenn man auf einem Metalle ein zweites, natürlich unedleres bei Potentialen niederzuschlagen sucht, die etwas unter dessen Eigenpotential liegen. Für die Beobachtung werden diese Restströme freilich leicht durch die auf der Mitabscheidung des Wasserstoffs aus dem Wasser beruhenden verdeckt werden. Deutlicher hervortreten können sie nur, wenn man die Diffusion des abgeschiedenen Metalles in die Kathode hinein dadurch befördert, daß man diese flüssig, also aus Quecksilber macht, und zumal, wenn man dieses dabei bewegt. Auch hier wird diese depolarisierende Wirkung des Kathodenmateriales sehr gesteigert, wenn es sich mit dem abzuscheidenden chemisch verbindet, und dadurch nur sehr kleine Konzentrationen von ihm im freien Zustande bestehen bleiben. Wesentlich hierauf beruht die Möglichkeit, z. B. Kalium oder Natrium aus wässeriger Lösung in Gestalt ihrer Amalgame kathodisch abzuscheiden. Aber auch in solchem Falle kann eine depolarisierende Wirkung dauernd, also in erheblichem Umfange, nur dann eintreten, wenn die dieser Wirkung unterliegenden Metallionen immer wieder mit frischen Teilen des depolarisierenden Metalles in Berührung kommen, wie es der Fall ist, wenn dieses, wie im obigen Beispiel, flüssig ist, oder auch, wenn es selbst vom Strome abgeschieden wird und hierbei auf ein zweites Metall depolarisierend wirken kann. Bei der näheren Besprechung der elektrolytischen Metallabscheidung werden wir diesem, auch praktisch wichtigen Falle mehrfach begegnen.

---

[1]) Ann. Phys. [3] **31**, 337 (1887).
[2]) Z. Elektroch. **16**, 935 (1910).

Die hier erörterten Restströme haben für die elektrolytischen Erscheinungen eine sehr allgemeine Bedeutung; denn sie zeigen, daß die Potentiale, bei denen ein und derselbe Stoff abgeschieden werden kann — freilich zugleich mit den auf ihn entfallenden Stromstärken — in weiten Grenzen wechseln können. In jedem Elektrolyten haben wir nun mehrere Arten von Kationen und Anionen; selbst in den Lösungen der reinsten Salze befinden sich neben deren Ionen doch immer die des Wassers. Ein einer Elektrode erteiltes Potential wird sich also, wie W. NERNST[1]) dargetan hat, mit allen an ihr zur Abscheidung befähigten Ionen durch deren gleichzeitige Entladung ins Gleichgewicht zu setzen suchen. Seien $M^{n\oplus}$ und $M_1^{n_1\oplus}$ zwei Kationen, welche gleichzeitig in einer Lösung vorhanden und ohne erhebliche chemische Polarisation abscheidbar sind, und sei $M^{n\oplus}$ das leichter abscheidbare, so wird bei einer zu seiner reichlichen Entladung ausreichenden Polarisierung der Strom das Metall M abscheiden. Sei π das dabei angelegte Potential und p_M der ihm entsprechende osmotische Druck, auf den durch die Polarisierung die Ionen $M^{n\oplus}$ an der Elektrode herabgegangen sind, so gilt

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_M}.$$

Mit diesem Potential suchen aber auch die Ionen $M_1^{n_1\oplus}$ ins Gleichgewicht zu treten. Dazu ist nötig, daß auch M_1 auf die Elektrode gelangt. Es wird dann im allgemeinen mit freilich äußerst kleiner Stromstärke abgeschieden, so daß die Konzentration seiner Ionen an der Elektrode keine merkliche Verminderung erfährt; ergäbe diese von vornherein den osmotischen Druck p_{M_1}, so muß also auch sein:

$$\pi = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_{M_1}}{p_{M_1}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_M}.$$

Es können also stets neben $M^{n\oplus}$ auch $M_1^{n_1\oplus}$ (gegebenenfalls auch $M_2^{n_2\oplus}$ usf.) entladen werden, so lange, bis dieser Bedingung genügt ist, d. h. M_1 in der Kathode eine solche — gewöhnlich äußerst geringe — Konzentration erlangt hat, daß dadurch sein elektrolytischer Lösungsdruck einen obiger Formel genügenden Wert erlangt hat.

Diese Forderungen der Gleichgewichtslehre können freilich nur erfüllt werden, wenn die gedachten Gleichgewichte sich wirklich einzustellen vermögen, d. h. bei mehreren Metallen, wenn wirklich M_1 mit M eine Phase von veränderlicher Zusammensetzung bilden können, d. h. eine solche, in der die Atome von M_1 ihren Platz ändern können, wie in einer wirklichen Lösung, vielleicht auch in Adsorptionsgleichgewichten. Würden aber M und M_1 alsbald im kristallisierten Zustande, bei Temperaturen bis etwa 100° also in bestimmter, starrer, atomarer Einordnung in Kristallgitter auf einer Elektrode abgeschieden, so hätte schon das einzelne Atom von M_1 seinen festen Platz und könnte in den sich ablagernden Metallschichten sich nicht mehr frei bewegen, also auch nicht mehr mit verminderter freier Energie auftreten, die Mitabscheidung von M_1 könnte dann nicht durch depolarisierende Wirkung von M veranlaßt werden.[2]) Demgemäß sind depolarisierende Wirkungen eines Metalles auf ein anderes, auch in dem zu erwartenden geringen Maße, bisher nur da beobachtet[3]), wo Amalgame auftreten; wie weit in anderen Fällen Adsorptionserscheinungen mitwirken, muß noch dahingestellt bleiben. Wo aber sonst auf den Elektroden Phasen von veränderlicher Zusammensetzung entstehen können, treten die nach der Gleichgewichts-

---

[1]) Z. phys. Ch. 22, 539 (1897); W. REINDERS, Z. phys. Ch. 42, 255 (1903).

[2]) Vgl. G. TAMMANN, Z. anorg. Ch. 107, 136 u. 224 (1919).

[3]) Vgl. z. B. A. OGG, ebenda 27, 285 (1898); G. A. HULETT und R. E. DE LURY, Jour. Am. Chem. Soc. 30, 1805 (1908); J. L. CRENSHAW, Jour. Phys. Chem. 14, 158 (1910).

lehre zu erwartenden Erscheinungen anscheinend allgemein ein: Elektrolytisch aus wässeriger Lösung abgeschiedene Metalle sind daher, streng genommen, nie als völlig wasserstofffrei anzusehen, eine aus Jodkaliumlösung Jod abscheidende Anode wird ganz schwach sauerstoffhaltig gleich jeder Metallionen aussendenden Anode usf.

Allerdings genügen vielfach unmeßbar kleine Mengen des Fremdstoffes der Gleichgewichtsbedingung, und insofern könnten diese Erscheinungen vernachlässigt werden. Allem Anschein nach sind aber die elektrolytischen Erscheinungen auch von so kleinen Mengen von Fremdstoffen nicht immer unabhängig; diese bilden vielmehr wahrscheinlich oft die negativen Katalysatoren, welche andere elektrochemischen Vorgänge hemmen und die Ursache mancher starken chemischen Polarisation sind. So wird die aus neutraler oder saurer Jodkaliumlösung sehr nahe umkehrbar verlaufende anodische Jodabscheidung erheblich gehemmt, wenn bei Gegenwart von Alkali die Platinelektrode sich mit etwas größeren, wenn auch immer noch winzig kleinen Mengen Sauerstoff belädt. Aehnliche Erscheinungen, die man also als zeitlich hervortretende, durch vorausgehende Depolarisation verursachte Polarisation zu bezeichnen hätte, sind sehr verbreitet und werden uns später noch öfter begegnen.

d) Die Polarisationsspannung.

Die Summe der so mannigfach sich gestaltenden Potentiale der beiden im gleichen Elektrolyten polarisierten Elektroden gibt die Polarisationsspannung. Da die Vorgänge an beiden Elektroden in ihrem Potential und dessen Beziehung zur Stromstärke voneinander unabhängig sind, versteht man, daß ein näherer Einblick in die Beziehungen von Polarisationsspannung und Stromstärke nicht gewonnen werden konnte, solange man jene bei höherer Stromstärke betrachtete oder gar ihren Höchstwert zu bestimmen suchte. Erst als Le Blanc die einer Stromstärke von sehr kleinem Betrage zugehörige Polarisationsspannung, die Zersetzungsspannung, bestimmte und die Beziehungen ihrer Summanden zu den Gleichgewichtspotentialen der abzuscheidenden Stoffe gegen den Elektrolyten feststellte, waren experimentell und theoretisch genügend übersichtliche Bedingungen gefunden, von denen aus die elektrolytischen Polarisationserscheinungen erfolgreich näher erforscht werden konnten. Unter Anwendung der Nernstschen Theorie ist man Schritt für Schritt weiter in diese Erscheinungen eingedrungen. Daß diese sich hierbei als verwickelter herausstellten, als man anfangs glaubte, und daß die einfachste Form elektrolytischer Vorgänge, der umkehrbare Verlauf, zumal für etwas größere Stromdichten im allgemeinen nur als ein idealer Grenzfall gelten kann, haben wir dargetan. Dabei haben wir uns überzeugt, daß die Polarisationserscheinungen zwar in ihren großen Zügen sich theoretisch übersehen lassen, im einzelnen aber, gleich denen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, sich so mannigfach gestalten, daß für jeden Elektrodenvorgang die unmittelbare Feststellung der Beziehung seines Potentials zur Stromdichte nicht entbehrt werden kann, um ihn nach seinem Verlaufe und seinem Zusammenwirken mit anderen Elektrodenvorgängen übersehen zu können.

Kapitel 10.

Die elektrolytische Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen von Salzen, Säuren oder Basen spielt die elektrolytische Abscheidung der Bestandteile des Lösungsmittels, von Wasserstoff und Sauerstoff, eine Rolle: bald eine solche in engen Grenzen sich haltender Nebenvorgänge, bald von vorherrschendem Einfluß auf die Erscheinungen an Kathode oder Anode; für den Verlauf der kathodischen Abscheidung vieler Metalle aus wässeriger Lösung ist die des Wasserstoffs von ebenso ausschlaggebender Bedeutung wie die des Sauerstoffs es fast stets für den Verlauf der Entladung der Halogene ist. Es ist daher unerläßlich, der näheren Besprechung der Vorgänge der elektrolytischen Abscheidung der Kationen wie der Anionen eine solche über die elektrolytische Abscheidung der Elemente des Wassers vorauszuschicken; sie wird uns zugleich einen tieferen Einblick in die Natur nicht umkehrbarer Elektrodenvorgänge gewähren.

1. Die elektrolytische Wasserstoffentwicklung.

a) Die bei der Wasserstoffentwicklung beobachteten Potentiale.

Bringt man durch kathodisches Polarisieren eine platinierte Platinelektrode, welche etwa in $2\text{-}n\text{-}H_2SO_4$ tauche, auf das Potential, welches Wasserstoffgas von Atmosphärendruck ihr in eben diesem Elektrolyten erteilt, so beginnt lebhafter Stromdurchgang, der sich bei wenig stärkerer Polarisierung sehr schnell steigert und dann ein Aufperlen von Wasserstoffbläschen veranlaßt.[1] Dieser Tatbestand besagt, daß die elektrolytische Wasserstoffentwicklung unter den genannten Umständen umkehrbar verläuft.

Auch der weitere Gang der Stromdichtepotentialkurve für die Wasserstoffentwicklung hat sich dann für kleine Stromdichten und Säurekonzentrationen als wesentlich von Konzentrationspolarisation bedingt gezeigt.[2]

Dieser umkehrbare Verlauf der Wasserstoffentwicklung ist aber nur an platinierten oder mit Palladiumschwarz überzogenen Elektroden streng vorhanden. Es hat sich herausgestellt, daß das zur elektrolytischen Wasserstoffentwicklung erforderliche Potential in sehr beträchtlichem Maße vom Elektrodenmaterial abhängt.[3] An Kathoden aus anderem Material als dem genannten bedarf es zur Einleitung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung stets einer Spannung, welche mehr oder weniger über dem an platinierter Elektrode für den gleichen Zweck genügenden Potential liegt. Der Abstand des zum Beginn der Wasserstoffentwicklung wirklich erforderlichen Potentials von dem für diesen Vorgang zu erwar-

---

[1] Vgl. W. NERNST, Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 1554 (1897).

[2] E. BRUNNER, Z. phys. Ch. **47**, 84 (1904).

[3] Zuerst auf Anregung von H. VON HELMHOLTZ untersucht von PIRANI, Ann. Phys. [3] **21**, 68 (1884); spätere eingehendere Erforschung aufgenommen von A. CASPARI, Z. phys. Ch. **30**, 89 (1899).

tenden Mindestpotential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode wird als die **Ueberspannung** des Wasserstoffs an dem betreffenden Kathodenmaterial bezeichnet.

Zu ihrer Bestimmung werden kleine Elektroden aus reinstem Material und von sorgfältigst rein gehaltener Oberfläche in verdünnter Schwefelsäure so lange aufsteigend kathodisch polarisiert, bis eben an ihnen das oder die ersten Wasserstoffbläschen sichtbar werden; jetzt wird das Kathodenpotential gemessen und mit dem in der gleichen Lösung zur umkehrbaren Wasserstoffentwicklung benötigten Potential verglichen. Man kann auch durch Aufnahme der Stromspannungskurve das Kathodenpotential ermitteln, bei dem lebhaftere Elektrolyse einsetzt.[1]) Jedes dieser Verfahren bedarf zur Gewinnung sicherer Ergebnisse mancherlei Vorsichtsmaßregeln; die heute als die am genauesten bestimmten Ueberspannungswerte für den Wasserstoff sind nach dem ersterwähnten Verfahren gefunden.[2])

Außer vom Elektrodenmaterial hat sich die Ueberspannung auch von der Oberflächenbeschaffenheit des gleichen Materials abhängig gezeigt;[3]) sie ist an ganz glatten Oberflächen am größten, an rauhen geringer, an schwammigen Metallniederschlägen am kleinsten. In der folgenden Uebersicht sind die zurzeit als die genauesten anzunehmenden Ueberspannungswerte in Volt für den Wasserstoff, und zwar an hoch polierten glatten und an schwammigen Oberflächen der Elektroden, also ihre Höchst- und ihre Mindestwerte, zusammengestellt; nur die Werte für Kadmium und Zink beziehen sich auf elektrolytisch erzeugte, dichte Metallniederschläge.

	glatt	schwammig		glatt	schwammig
Platin	0,08	0,0000	Eisen in $NaOH$	—	0,087
Palladium	—	0,0000	Graphit	—	0,335
Gold	—	0,0165	Kadmium	0,48	—
Silber	0,495	0,097	Zink	0,70	—
Kupfer	0,415	0,135	Blei	0,78	—
Nickel	0,29	0,1376	Quecksilber	0,8	—

Der Wasserstoff braucht also an Platin und Gold verhältnismäßig geringe, an Zink, Blei und Quecksilber aber recht beträchtliche Ueberspannung, um eben zur elektrolytischen Abscheidung zu gelangen.

Auch der **Verlauf der Stromdichtepotentialkurven der Wasserstoffentwicklung** ist vom Elektrodenmaterial sehr abhängig. Während am platinierten Platin, wie erwähnt, ihr Verlauf den durch bloße Konzentrationspolarisation bedingten steilen Anstieg zeigt, steigen die Stromdichtepotentialkurven an anderen Metallen weit weniger steil an und weisen damit an solchen auf das Vorliegen sehr beträchtlicher, chemischer Polarisation hin.[4]) Die Kurvenzeichnung[5]) Figur 86 erläutert dies; sie bezieht sich auf massive Metalle

[1]) E. Müller, Z. anorg. Ch. **26**, 1 (1900); A. Coehn und K. Dannenberg, Z. phys. Ch. **38**, 609 (1901).

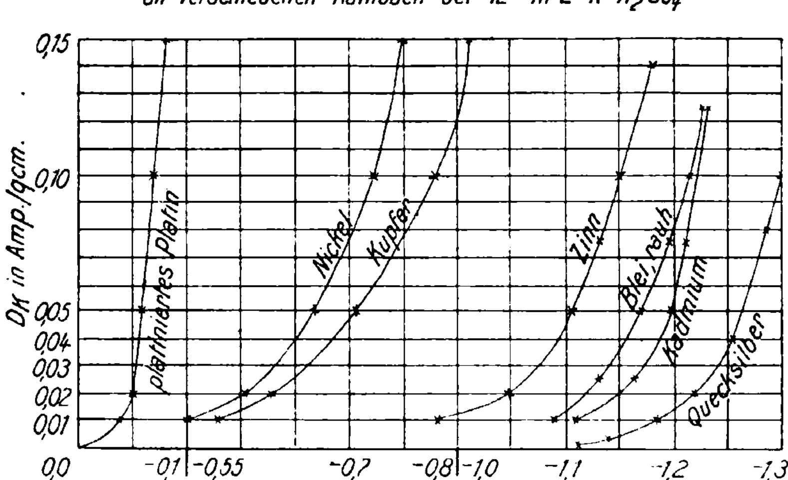
[2]) H. G. Möller, Z. phys. Ch. **65**, 226 (1909); A. Thiel und E. Breuning, Z. anorg. Ch. **83**, 329 (1913).

[3]) E. Müller a. a. O.; L. Strasser und Gahl, Z. Elektroch. **7**, 11 (1900).

[4]) J. Roszkowski, Z. phys. Ch. **15**, 279 (1894).

[5]) J. Tafel, Z. phys. Ch. **50**, 641 (1900); vgl. auch E. Newbury (Jour. Chem. Soc. **105**, 2419 [1914]), der bei sehr hohen Stromdichten, bis 2 Amp./qcm, besonders bei *Hg* eine starke Abnahme der Ueberspannung beobachtete.

mit sorgfältig gereinigter, aber nicht polierter Oberfläche; das Blei hatte aus einem ihm zuvor erteilten dünnen Superoxydüberzuge und dessen kathodischer Reduktion eine schwach gerauhte Oberfläche.



Figur 86.

In 2-n-H_2SO_4-Lösung ist bei der Stromdichte $D = 0{,}1$ Amp./qcm bei 12° das Kathodenpotential um folgende Beträge negativer als die Wasserstoffelektrode:

Hg	*Pb* poliert	*Pb* rauh	*Tl*	*Cd*	*Sn*	*Bi*	*Au*	*Cu*	*Ni*	*Pt* platin.	
1,30	1,30	1,23	1,22	1,22	1,15	1,00	0,95	0,79	0,74	0,07	Volt.

An sehr rauhen oder gar mit schwammigem Metall bedeckten Kathoden ist mit dem Anfangswerte der Ueberspannung auch die Stromdichtepotentialkurve auf niedere Potentialwerte verschoben, und zugleich ist ihr Anstieg wesentlich steiler als an glatten Kathoden. An elektrolytisch niedergeschlagenem Cadmium sind z. B. folgende Kathodenpotentiale beobachtet worden,[1]) wobei die Stromdichte auf die Grundfläche der Elektrode bezogen wurde.

D_K	0,01	0,0024 Amp./qcm
Kathode silberglänzend	1,05	0,74 Volt (ε_h)
„ glatt, mattweiß	0,96	0,68 „ „
„ rauh, grau	0,67	0,59 „ „

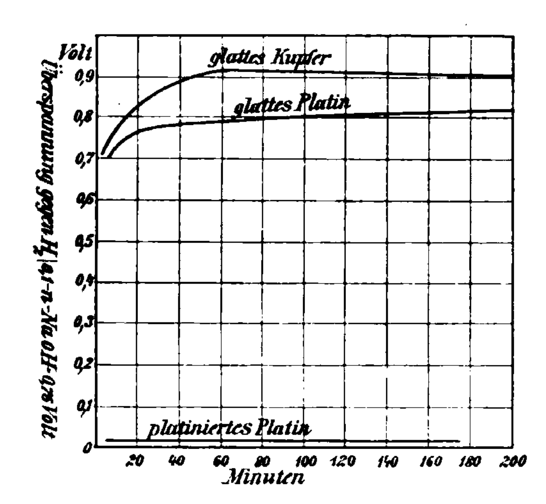
In ähnlicher Weise braucht an einer Bleischwammelektrode eines Akkumulators bei den gewöhnlichen Betriebsstromdichten die Wasserstoffentwicklung mindestens 0,3 Volt weniger als an schwach aufgerauhtem Bleiblech.

Auch von der Temperatur ist die Ueberspannung abhängig, und zwar in dem Sinne, daß sie mit steigender Temperatur herabgeht, und zugleich die Stromdichtepotentialkurven sich aufrichten. Systematisch ist dies bisher noch nicht untersucht.

[1]) A. Beyer, Dissert. Dresden (1906), S. 71 u. ff.

In keinem Falle dürfen die Beträge der eben zur ersten Bläschenbildung erforderlichen Ueberspannung ohne weiteres zur Beurteilung solcher Vorgänge herangezogen werden, bei denen elektrolytische Wasserstoffentwicklung mit endlicher Stromdichte an anderen als platinierten Kathoden stattfindet.

Die bei etwas größerer Stromdichte für die Wasserstoffentwicklung herrschenden Kathodenpotentiale sind für das gleiche Metall, wenn Temperatur und Elektrolyt gegeben sind, nicht immer genau die gleichen, sondern an derselben Elektrode oft z e i t l i c h v e r ä n d e r l i c h. Während am Quecksilber und rauh gemachten Blei, und vor allem am platinierten Platin die Potentialeinstellung schnell und sicher auf konstante Beträge erfolgt, geht am Cadmium, besonders aber am glatten Kupfer, Zinn, Nickel und Platin das Potential bei gleichgehaltener Stromdichte während des Stromdurchganges zunächst in die Höhe. Dabei erfährt die Elektrode eine oberflächliche Veränderung, welche auch bei kurzer Stromunterbrechung oder bei Erneuerung des Elektrolyten bestehen bleibt und sich dadurch kenntlich macht, daß bei Verminderung der Stromdichte das Potential anfangs zu hoch erscheint und erst langsam auf den dieser Stromdichte entsprechenden Wert herabgeht, während bei Potentialerhöhung das Umgekehrte eintritt. Die Potentiale der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung sind also häufig von der Vorgeschichte der Elektrode abhängig und daher nicht immer streng reproduzierbar. Kupfer, Nickel, Zinn und Cadmium gelangen für irgendeine Stromdichte stets mit der Zeit auf einen Höchstwert des Potentials. Sie bleiben aber nicht auf ihm, sondern es folgt nun ein langsamer und dauernder Potentialrückgang, bei welchem man oft eine fortschreitende Aufrauhung der Kathodenoberfläche mit dem Auge wahrnehmen kann, z. B. beim Kupfer oder auch bei polierten Bleielektroden. Am glatten Platin jedoch zeigt sich ein außerordentlich andauernder Potentialanstieg. Die in nebenstehender Kurvenzeichnung (Fig. 87) wiedergegebenen, bei 1° bis 4° in einer gesättigten Natriumsulfatlösung, welche in bezug auf Alkali von Anfang an $^1/_{10}$-normal war, für $D_K = 0{,}006$ Amp./qcm und bei lebhafter Bewegung des Elektrolyten gefundenen Werte[1]) der Ueberspannung stromdurchflossener Kathoden zeigen diese Erscheinung für glattes Platin und Kupfer, während am platinierten Platin, auch bei Stromdichten von 0,02 bis 0,03 Amp./qcm, das Kathodenpotential beliebig lange Zeit ganz konstant und nahe am Eigenpotential des Wasserstoffes gegen den betreffenden Elektrolyten bleibt.[2]) Die Stromdichtepotentialkurven der Figur 86 beziehen sich bei *Cd* und *Pb* auf für jede Stromdichte frisch gereinigte Elektroden, für Zinn, Kupfer und Nickel auf Elektroden, die zunächst bei 0,1 Amp./qcm zum Höchstwert gelangt waren und darauf in rascher Folge aufwärts und abwärts polarisiert wurden.



Figur 87.

Das Potential zur Wasserstoffentwicklung wird, wie alle diese Beobachtungen lehren, für das gleiche Metall lediglich durch die O b e r f l ä c h e n b e s c h a f f e n h e i t d e r E l e k t r o d e bestimmt. Erfährt diese bei einem Metall mit

---

1) E. MÜLLER und J. WEBER, Z. Elektroch. **9**, 958 und 960 (1903); vgl. auch J. TAFEL, a. a. O.
2) F. FOERSTER und E. MÜLLER, Z. Elektroch. **8**, 525 (1902).

hoher Ueberspannung auch nur eine geringe Verunreinigung durch ein anderes mit kleiner Ueberspannung, z. B. Blei durch Spuren von Arsen, Kupfer oder Platin, so geht das Potential auf den den letzteren entsprechenden tieferen Wert, einen „Depressionswert“, herab. Schon die außerordentlich kleine Menge Platin, welche der Strom in verdünnte Schwefelsäure aus einer Platinanode überführt, genügt, wenn sie an eine Kathode aus Blei oder Cadmium gelangt, das Potential der Wasserstoffentwicklung um 0,5 Volt herabzusetzen.[1])

Zusammenfassend kann man diese mannigfaltigen Erscheinungen dadurch ausdrücken, daß zur elektrolytischen Wasserstoffentwicklung im allgemeinen nicht das dem reversibelen Vorgange entsprechende Potential

$$\varepsilon = 0{,}0002\ T \log \frac{k C_H}{c_{H^\cdot}}$$

genügt, wobei C_H die bei reversibeler Entwicklung von Wasserstoff von Atmosphärendruck in der Elektrodenoberfläche erforderliche Konzentration des Wasserstoffs wäre, sondern daß es dazu einer stärkeren kathodischen Polarisierung bedarf, vom Betrage

$$\varepsilon_1 = 0{,}0002\ T \log \frac{k C_H}{c_{H^\cdot}} + \eta_H .$$

Hierin bedeutet η_H die „Ueberspannung“ des Wasserstoffs, welche, wie wir gesehen haben, einen in erster Linie von der Natur des Kathodenmaterials, dann aber von der Beschaffenheit und der Vorgeschichte von dessen Oberfläche und ferner von der Stromdichte sowie der Temperatur abhängigen Spannungsbetrag bedeutet.

Setzen wir

$$\eta_H = 0{,}0002\ T \log \frac{\mathfrak{C}_H}{C_H},$$

wobei, damit η_H positiv ist, der mit η_H veränderliche Wert $\mathfrak{C}_H > C_H$ sein muß, und setzen wir dies oben ein, so erhalten wir

$$\varepsilon_1 = 0{,}0002\ T \log \frac{k \mathfrak{C}_H}{c_{H^\cdot}} .$$

Diese Formel besagt, daß der Eintritt der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung im allgemeinen erst als bei einer Wasserstoffkonzentration in der Elektrodenoberfläche vor sich gehend gedacht werden kann, welche veränderlich und oft sehr viel größer ist, als die zur reversibelen Wasserstoffentwicklung mindestens erforderliche. Sie ist dieser um so mehr überlegen, je höher die Ueberspannung ist.

Hierbei ist angenommen, daß der Faktor K unabhängig vom Elektrodenmaterial seinen Wert beibehält. Streng genommen müßte man die Erscheinungen dahin zusammenfassen, daß die elektrolytische Wasserstoffentwicklung sich im allgemeinen so vollzieht, als ob dabei primäre Stoffe abgeschieden würden, deren freie Energie größer ist als die des freien Wasserstoffs, und solchen mit mehr oder weniger beschränkter Geschwindigkeit abgeben können. Die Annahme, daß der Ueberschuß an freier Energie in den Primärprodukten lediglich in der Steigerung der Konzentration des in den Elektrodenoberflächen primär abgeschiedenen Wasserstoffs begründet ist, ist nur die einfachste Vorstellung. Wir wollen uns ihrer im folgenden im allgemeinen bedienen, werden aber auch gelegentlich auf die allgemeinere Form zurückgreifen.

---

[1]) J. Tafel a. a. O.

b) Theoretische Erörterung der Erscheinungen bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung.

Da die elektrolytische Wasserstoffentwicklung am platinierten Platin auch bei höherer Stromdichte als nahezu ideal umkehrbar verlaufend und die eintretende geringe Polarisation als wesentlich auf der Konzentrationsänderung der $H^{\cdot}$ an der Elektrode angesehen werden darf, muß das abweichende Verhalten des Vorganges an anderen Kathoden im Gebiete der chemischen Polarisation liegen. Beständе diese in einer verzögerten Nachlieferung der $H^{\cdot}$, so müßten die die $H^{\cdot}$ liefernden Dissoziationsvorgänge von den verschiedenen Kathodenmaterialien verschieden stark katalytisch beeinflußt werden. Ganz abgesehen davon, daß für die Annahme einer beschränkten Geschwindigkeit der gedachten Dissoziationsvorgänge keinerlei Anhalt besteht, vielmehr mannigfache Erscheinungen ihren momentanen Verlauf wahrscheinlich machen, so müßte der für die Nachlieferung der $H^{\cdot}$ geltende Einfluß der Metalle in gleichem Maße auch für die Anionen gelten, der Elektrodeneinfluß also für die Sauerstoffentwicklung in gleicher Weise sich geltend machen, wie für die Wasserstoffentwicklung. Das ist aber nicht der Fall, solche Parallelität besteht, wie wir sehen werden, durchaus nicht. Da auch eine Verzögerung des primären Entladungsvorganges $H^{\cdot} + \ominus \rightarrow H$ und ein wechselndes katalytisches Verhalten der Metalle zu ihm kaum anzunehmen ist, so bleibt im Sinne des oben Gesagten nur übrig, die Polarisation der Wasserstoffentwicklung auf eine Anhäufung des Entladungsproduktes auf der Elektrode zurückzuführen, welche den Betrag des zur reversibelen Wasserstoffentwicklung erforderlichen Potentials

$$\varepsilon = 0{,}0002\ T \log \frac{k\,C_H}{c_H}$$

durch Erhöhung von C_H auf $\mathfrak{C}_H$ in die Höhe treibt. Diese Anhäufung kann auf zwei Wegen vor sich gehend gedacht werden: Sie kann einerseits dadurch bedingt sein, daß der die entladenen Wasserstoffatome von der Elektrode fortführende chemische Vorgang der Bildung von Wasserstoffmolekeln $2H \rightarrow H_2$ der verzögerte ist, oder dadurch, daß trotz momentanem Verlaufe dieses Vorganges das Entweichen des gasförmigen Wasserstoffes von der Elektrode fort, also ein physikalischer Vorgang, behindert ist. In beiden Fällen können wechselnde Kathodenmaterialien die Erscheinungen sehr verschieden stark beeinflussen. Wir wollen beide Möglichkeiten näher erörtern.

1. Chemische Deutung der Wasserstoffpolarisation.

Zur Erläuterung der ersten Möglichkeit kann das von Graham erkannte Verhalten eines Palladiumbleches dienen, das etwa in Schwefelsäure als Kathode benutzt wird. Dabei beobachtet man unmittelbar nach Stromschluß auch bei höherer Stromdichte gar keine Wasserstoffentwicklung; der entstehende Wasserstoff wird vom Palladium zurückgehalten, und nur allmählich tritt eine anfangs schwache, aber stetig bis zu dem der Stromstärke entsprechenden Betrage ansteigende Wasserstoffentwicklung auf. Das Palladium nimmt hierbei sehr beträchtliche Wasserstoffmengen auf, günstigenfalls bis etwa zum 1000-fachen seines Volumens; es behält dabei sein metallisches Aussehen bei: der Wasserstoff vermag also in das Kristallgitter des Palladiums einzudringen und in ihm sich zu bewegen; wir dürfen also in dem mit Wasserstoff beladenen Palladium ein Gebilde veränderlicher Zusammensetzung, eine metallische Legierung, eine

feste Lösung annehmen,[1]) in der sehr wahrscheinlich auch die Verbindung Pd_2H auftritt, deren Dichte und mechanische Eigenschaften sowie deren elektrischer Widerstand sehr verschieden sind von denen des Palladiums. Die ihre Entstehung begleitenden Volumenänderungen machen sich an dünnen Palladiumblechen dadurch bemerkbar, daß diese sich anfangs der Anode zu-, später aber von ihr wegbiegen.[2])

Unterbricht man den Strom, wenn lebhafte Wasserstoffentwicklung an der Kathode eingetreten ist, so entwickelt diese immer noch weiter Wasserstoff, und zwar mit rasch abnehmender Geschwindigkeit. Die anfangs abgegebenen Mengen des Gases sind um so größer, mit je höherer Stromdichte die Kathode belastet war. Kleine Mengen Wasserstoff aber entweichen aus ihr auch nach längerer Zeit noch. Die Kathode befindet sich also unter der Wirkung des Stromes in einem Zwangszustande, den sie nach Abstellung des Stromes nur allmählich wieder freiwillig verläßt. Der Wasserstoff, welcher dabei vom Palladium aufgenommen ist, hat, wie wir oben (S. 192) schon sahen, auch in chemischer Hinsicht metallische Eigenschaften, indem er z. B. edlere Metalle aus Lösungen auszuscheiden vermag; er befindet sich, zum Unterschiede vom gasförmigen, molekularen Wasserstoff, gleich den Metallen im einatomigen Zustande (S. 190).

Für die Potentiale bei diesen Erscheinungen beobachtet man folgendes: Entsprechend der Leichtigkeit, mit der die vom Strome nach $H^{\cdot} + \ominus \rightarrow H$ erzeugten Wasserstoffatome vom Palladium unter Legierungsbildung aufgenommen werden, wirkt diese auf die Wasserstoffentladung zunächst depolarisierend: es geht ein meßbarer Strom durch die Palladiumkathode, schon ehe deren Potential den zur reversibelen Wasserstoffentwicklung erforderlichen Betrag erreicht hat.[3]) Sehr bald aber erlangt das Palladium an seiner Oberfläche die Sättigung mit Wasserstoff, wie es sie in Wasserstoffgas von Atmosphärendruck auch anzunehmen vermag, und bei der es das Gleichgewichtspotential des Wasserstoffes besitzt. Würde jetzt jede weitere Wasserstoffbeladung des Palladiums sofort zur Abgabe des über die Gleichgewichtskonzentration hinaus aufgenommenen Wasserstoffs führen, oder würde von jetzt ab kein Wasserstoff von der Elektrode mehr aufgenommen, sondern an ihr sofort unter Bildung von gasförmigem Wasserstoff entladen, so würde vom Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs aufwärts die Stromdichtepotentialkurve steil ansteigen, die Wasserstoffentwicklung reversibel verlaufen.

Das ist aber nicht der Fall. Einerseits sind die Wasserstoffmengen, die im Palladium mit Wasserstoff von Atmosphärendruck bei 20° im Gleichgewicht sind, nur 87 % derer, die es unter kathodischer Polarisierung bei der gleichen Temperatur aufnehmen kann, andererseits ist, wie schon aus der langen Nachentwicklung des Wasserstoffs aus stromlosen Palladiumkathoden erhellt, die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls der Palladiumwasserstofflegierung nach ihrer Sättigung unter Atmosphärendruck bei weitem keine sehr große für gewöhnliche Temperatur. Daher treten bei Polarisierung mit einer gegebenen Stromdichte allerdings bei Ueberschreiten des Potentials der reversibelen Wasserstoffentwicklung Gasbläschen auf; allein ihre Menge entspricht bei weitem nicht der Stromstärke. Jenes Potential wird vielmehr stetig überschritten, die Wasserstoffentwicklung wird dabei lebhafter, und schließlich stellt sich das Kathodenpotential annähernd konstant auf einen Wert ein, der erheblich unedler liegt, als

[1]) Vgl. C. Hoitsema, Z. phys. Ch. **17**, 1 (1895); A. Sieverts, Z. phys. Ch. **77**, 612 (1911); **88**, 103 (1914), Z. anorg. Ch. **92**, 329 (1915); Z. f. Metallographie **3**, 37; auch G. Wolf, Z. phys. Ch. **87**, 575 (1914); E. A. Harding und D. P. Smith, Jour. Am. Ch. Soc. **38**, 2577 (1910), **40**, 1508 (1918); vgl. auch die Auseinandersetzung mit E. Newbery, ebenda **41**, 1887—1898 (1919). Vgl. ferner G. Tammann, Z. anorg. Ch. **107**, 89 (1919). Eine von der oben gegebenen abweichende Auffassung vertreten A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth, Z. phys. Ch. **82**, 513 (1913).

[2]) Th. Graham, Ann. Phys. [2] **136**, 317; J. C. Poggendorff, ebenda **136**, 483 (1869).

[3]) A. Coehn und K. Dannenberg, Z. phys. Ch. **38**, 618 (1901).

er für reversibele Wasserstoffentladung bei der angewandten Stromdichte erforderlich wäre; jetzt entspricht auch die in der Zeiteinheit entwickelte Wasserstoffmenge der Stromstärke. Je höher die Stromdichte ist, um so unedler liegt das an der Kathode erreichte Potential. Bei Stromunterbrechung geht es, während Wasserstoff aus dem Palladium entweicht, auf edlere Werte herab. Je höher vorher die Stromdichte war, und je länger man sie aufrecht erhielt, um so länger braucht das Potential, um auf einen bestimmten Wert herabzugehen, um so länger dauert die Nachentwicklung des Wasserstoffs.[1])

Unter Spannungsaufwand preßt also gewissermaßen der Strom erheblich mehr Wasserstoffatome in das Palladium hinein, als seiner Sättigung mit Wasserstoffgas von Atmosphärendruck entsprechen. Je mehr dabei die Konzentration der Palladium-Wasserstofflegierung ansteigt, um so rascher vermag sie sich, unter Abgabe von Wasserstoffgas, also nach $2H \rightarrow H_2$, zu zersetzen. So wird bei gegebener Stromdichte schließlich ein **stationärer Zustand erreicht**, in welchem in der Zeiteinheit gleichviel Wasserstoff aus dem Palladium entweicht, wie ihm vom Strome einverleibt wird. Der diesem Zustand genügenden Konzentration entspricht das Kathodenpotential; je höher die Stromdichte ist, je mehr Wasserstoff die Flächeneinheit der Kathode in der Zeiteinheit entwickeln muß, um so größer muß die Wasserstoffkonzentration der Legierung an der Kathodenoberfläche sein. Der zur Erreichung dieser Konzentration erforderliche Energieaufwand bedingt die Polarisation der Kathode über die bei reversibelem Verlaufe der Vorgänge erforderlichen Beträge hinaus. Er wäre zu vermeiden, wenn der Vorgang $2H \rightarrow H_2$ aus der Palladium-Wasserstofflegierung heraus nach Ueberschreiten der Gleichgewichtskonzentration sehr schnell verliefe bzw. hier die entladenen Wasserstoffatome auf anderem Wege als durch die Legierung mit Palladium hindurch in gasförmigen Wasserstoff übergingen. Da dieses anscheinend nicht der Fall ist, so haben wir in der Bildung der Palladium-Wasserstofflegierungen einen Zwischenvorgang, der infolge der verzögerten Abgabe von Wasserstoffgas aus ihnen an Palladiumkathoden als die Ursache der Polarisation der Wasserstoffentwicklung angesehen werden darf.

Es liegt nun nahe, die wechselnde Einwirkung, welche die verschiedenen Kathodenmaterialien auf die elektrolytische Wasserstoffentwicklung ausüben, darauf zurückzuführen, daß auch an ihnen die entladenen Wasserstoffatome erst über Wasserstofflegierungen hinweg in Wasserstoffgas übergehen, und daß in der wechselnden Beständigkeit dieser Legierungen der Grund der verschiedenen Leichtigkeit liegt, mit der an den einzelnen Metallen die Wasserstoffentwicklung durchführbar ist.[2])

Unter solchen „Wasserstofflegierungen" seien sowohl Legierungen der Metalle mit atomarem Wasserstoff wie mit Metallhydriden, die dann mit gewissen Konzentrationen atomaren Wasserstoffs im Gleichgewicht stehen können, verstanden; sie sollen, zumal zurzeit zwischen diesen Möglichkeiten noch gar nicht entschieden werden kann, der Kürze wegen auch als Hydride bezeichnet werden. In solchen „Hydriden" werden wir die oben gedachten Primärprodukte gesteigerter freier Energie zu erblicken haben.

Ist ein Hydrid von sehr geringer Beständigkeit, so heißt das, daß wenn seine freiwillige Zersetzung, wie wir auch hier annehmen wollen, keine unendlich große Geschwindigkeitskonstante hat, doch schon kleine Konzentrationen von ihm eine beträchtliche freie Energie besitzen, die dann auf deren Zerfall stark

[1]) D. Reichinstein, Z. Elektroch. **16**, 930 (1910).

[2]) J. Tafel, Z. phys. Ch. **34**, 200 (1900); **50**, 649 (1905); G. N. Lewis und R. F. Jackson, ebenda **56**, 193 (1907); D. Reichinstein, Z. Elektroch. **16**, 916 (1910); **17**, 699 (1911); E. Newbury, Jour. Chem. Soc. **109**, 1359 (1916).

hinarbeiten muß. Zu ihrer Bildung sind daher besonders hohe Potentiale erforderlich, um den Aufwand an freier Energie zu bestreiten, den zumal die für höhere Stromdichten nötigen etwas gesteigerten Konzentrationen solcher Hydride verlangen. Andererseits können die aus solchen sehr unbeständigen Legierungen jeweils nach Stromunterbrechung in der Elektrodenoberfläche zurückbleibenden Wasserstoffkonzentrationen nur äußerst kleine sein, d. h. gerade bei solchen Metallen werden wir besonders unbeständige Hydride anzunehmen haben, bei welchen eine Aufnahme von Wasserstoffgas besonders schwer oder gar nicht nachweisbar war. Diese vom Palladium graduell am stärksten verschiedenen Metalle, welche gegenüber Wasserstoff die kleinste Legierungsfähigkeit zeigen, werden also die unedelsten Potentiale bei seiner elektrolytischen Entwicklung erfordern.[1]) Mannigfache Tatsachen stützen diese Ueberlegungen.

Eine Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff ist — wenn auch in geringerem Grade als bei Palladium — für eine ganze Anzahl von Metallen erwiesen, zum Teil auch quantitativ untersucht. Wasserstoffgas wird von ihnen in gut verfolgbarer Weise erst bei hoher Temperatur aufgenommen; dabei sind es allem Anscheine nach die im Wasserstoffgase vorhandenen Wasserstoffatome, welche die Erscheinung bestimmen; es handelt sich also auch hier wohl um Entstehung metallischer Wasserstofflegierungen.[2]) Tantal, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer reihen sich in dieser Hinsicht neben Platin an das Palladium an. Parallel damit geht das Verhalten dieser Metalle bei kathodischer Wasserstoffentwicklung an ihnen.

Nächst dem Palladium nimmt Tantal gasförmigen Wasserstoff am leichtesten auf. Als Kathode in verdünnter Schwefelsäure belädt es sich bis zu 0,3 % seines Gewichtes mit Wasserstoff und verliert dabei seine sehr hohe ursprüngliche Festigkeit und Elastizität so weit, daß es von selbst in Stücke zerspringt.[3])

Daß Platinkathoden sich mit Wasserstoff beladen, wenn man an ihnen elektrolytisch Wasserstoff entwickelt, lehrt das noch einige Zeit nach Stromunterbrechung an ihnen zu beobachtende Aufperlen von Gasbläschen. Wie die Untersuchung mit Hilfe des Oszillographen ergibt, geht bei Stromschluß das Potential der Platinkathode mit der Zeit aufwärts, um nach Stromunterbrechung nur langsam wieder von der erlangten Höhe herabzugehen. Ganz wie Palladium vermindert auch Platin infolge häufiger Aufnahme und Wiedergabe von Wasserstoff mit der Zeit seine mechanische Festigkeit. Platinkathoden, an denen mit hoher Stromdichte Wasserstoff entwickelt wird, werden daher bei technischem Gebrauche oft schneller mechanisch zerstört als die ihnen gegenüberstehenden und dauernd, wenn auch schwach, chemisch angegriffenen Anoden aus dem gleichen Metalle.

Sehr deutlich ist an in Natronlauge kathodisch polarisiert gewesenem Eisen unmittelbar nach Abstellen des Stromes eine Wasserstoffentwicklung nebst raschem zeitlichen Potentialabfall zu verfolgen. Elektrolytisch abgeschiedenes Eisen enthält bis zum 105 fachen seines Volumens Wasserstoff, der in Ferrosulfatlösung aus ihm unter Rückgang des Potentials entweicht.[4]). Aehnlich verhalten sich Nickel und Kobalt, wenn sie in Natronlauge kathodisch mit Wasserstoff beladen sind.[5])

Die Verbiegungen, welche Palladium bei kathodischer Wasserstoffbeladung zeigt, sind auch, in geringerem Grade, an dünnen Blechen von Gold, Platin,

---

[1]) Vgl. W. NERNST und F. DOLEZALEK, Z. Elektroch. **6**, 549 (1900).

[2]) Vgl. die Arbeiten von A. SIEVERTS, z. B. Z. Elektroch. **16**, 707 (1910); Ber. d. D. Chem. Ges **44**, 2394 (1911); **45**, 221 (1912); Z. phys. Ch. **74**, 277 (1910); **77**, 591 (1911); Z. anorg. Ch. **92**, 329 (1915).

[3]) W. v. BOLTON, Z. Elektroch. **11**, 50 (1095); G. OESTERHELD, ebenda **19**, 585 (1913).

[4]) TH. RICHARDS und G. E. BEHR, Z. phys. Ch. **58**, 301 (1907).

[5]) W. MUTHMANN und F. FRAUNBERGER, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. **34**, 201 (1904).

Silber, Kupfer, Messing, Zinn und Blei beobachtet.[1]) Es darf daher als sehr wahrscheinlich gelten, daß auch alle diese Metalle sich dabei mit Wasserstoff legieren.

Daß zumal auch für das Blei dies gilt, an dem eine Aufnahme gasförmigen Wasserstoffs sich nicht ermitteln läßt, lehrt die Erscheinung, daß frische Bleiflächen bei hoher kathodischer Stromdichte (0,25 bis 0,5 Amp./qcm) in kalter, 1,5 bis 2 g H_2SO_4 in 1 Liter enthaltender Schwefelsäure vom entweichenden Wasserstoffe lebhaft zerstäubt werden,[2]) glatte Bleibleche aber stets durch längere kathodische Wasserstoffentwicklung aufgerauht werden, ganz wie solche aus Palladium, Platin, Nickel und Kupfer. Selbst am Quecksilber hat sich der der Aufrauhung stets folgende Potentialrückgang nach starker kathodischer Polarisierung in Schwefelsäure deutlich feststellen lassen.[3]) Schaltet man eine Bleisammlerbatterie von der Ladung ab, nachdem sie auch an den Kathoden lebhaft zu gasen begonnen hat, so zeigt ein kurzes, heftiges Aufbrausen,[4]) daß jetzt der vom Blei während des Stromdurchganges festgehaltene Wasserstoff schnell entweicht.

Alle diese Tatsachen lassen keinen Zweifel darüber, daß die Entstehung von Wasserstofflegierungen bei der Entladung von Wasserstoffionen an den verschiedensten Elektrodenmetallen vor sich gehen kann. Sie zeigen auch, daß dabei Zwangszustände[5]) in der Kathode auftreten, welche sich sofort nach der Elektrolyse auszugleichen streben; sie müssen dies auch während der Elektrolyse tun, und zwar, nachdem sie in stationäre Verhältnisse gelangt sind, mit der Geschwindigkeit, mit welcher sie vom Strome erzeugt werden.

Es ist wohl nicht zu weit gegangen, wenn man ganz allgemein diese Wasserstofflegierungen, die sich an der Oberfläche der Kathoden bilden, als die Vermittler der kathodischen Wasserstoffentwicklung anspricht und als die Ursache der wechselnden Beträge der Ueberspannung des Wasserstoffs. In Uebereinstimmung mit unserer Erwartung geben in der Tat die Metalle, welche auch gegenüber Wasserstoff g a s ihre Legierungsfähigkeit zeigen, und deren kathodisch erzeugte Wasserstofflegierungen auch nicht momentan völlig zerfallen, also verhältnismäßig beständig sind, wie Platin, Eisen, Nickel, kleine Ueberspannungen der Wasserstoffentwicklung, während die Metalle mit der höchsten Ueberspannung gerade solche sind, wie Quecksilber und Blei, deren kathodisch erzeugte Wasserstofflegierungen stürmisch weitgehend zerfallen, also höchst unbeständig sind,

---

[1]) Gouy, Compt. rend. **96**, 1495 (1883).
[2]) G. Bredig und F. Haber, Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 2741 (1898).
[3]) G. N. Lewis und R. F. Jackson, Z. phys. Ch. **56**, 193 (1907).
[4]) C. Liebenow, Z. Elektroch. **3**, 73 (1896).
[5]) Dieses Umstandes muß man sich beim Vergleich der durch kathodische Polarisierung und der bei hoher Temperatur entstehenden Wasserstofflegierungen bei solchen Metallen bewußt bleiben, bei denen die letzteren beim Abkühlen praktisch vollständig zerfallen. An der Kathode bilden sie sich unter dem Zwange der verhältnismäßig hohen Konzentration der hier freiwerdenden Wasserstoffatome und verbleiben in diesem Zwangszustande nur infolge der großen Trägheit, mit der dieser dem stabilen Zustande zustrebt. Bei gesteigerter Temperatur aber entstehen die Wasserstofflegierungen von selbst aus Wasserstoffgas, anscheinend durch freiwillige Verteilung von Wasserstoffatomen zwischen Metall und Gasraum. Wenn beim Herabgehen der Temperatur sich der Wasserstoffgehalt im Metall schließlich auf verschwindend kleine Werte vermindert, so geschieht dies, weil die Temperatur dabei immer noch hoch genug ist, um eine leichte Einstellung auf stabile Zustände zu gestatten. Auf gleich kleine Wasserstoffkonzentrationen streben nach Stromunterbrechung allem Anschein nach die kathodisch entstandenen Wasserstofflegierungen derjenigen Metalle hin, bei denen die bei hoher Temperatur entstandenen bei Temperaturrückgang weitgehend zerfallen. Man braucht in jenen nichts anderes anzunehmen, als in den bei hoher Temperatur auftretenden Wasserstofflegierungen, ebensowenig wie das bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Zwange der stillen Entladung entstehende Ozon von dem bei hoher Temperatur freiwillig entstehenden Ozon deshalb als verschieden anzusprechen wäre, weil zwischen beiden ein Temperaturgebiet liegt, in welchem aus beiden Zuständen die Ozonkonzentration auf Null herabgeht.

ja für die wir ein Bestehen von Hydriden gar nicht vermuten würden, wenn es nicht durch die oben erwähnten Tatsachen sehr wahrscheinlich gemacht wäre.

Einen Einwand gegen diese Auffassung könnte man aus dem Verhalten von Kohlenkathoden bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung herleiten. Diese zeigt, wie die Uebersicht auf S. 310 lehrt, an Graphit eine beträchtliche Ueberspannung und beansprucht bei gesteigerter Stromdichte ein hohes Kathodenpotential: es beträgt für 0,03 Amp./qcm bei 10° in 2-n-H_2SO_4 z. B. an Graphit, dessen Poren mit Paraffin ausgefüllt sind, 0,76 Volt,, an gut leitender, auch paraffinierter Holzkohle 1,15 Volt,[1]) während bei 12° für die gleiche Stromdichte an Quecksilber 1,24, an Kupfer 0,66 Volt gegenüber der Normalwasserstoffelektrode gebraucht werden. Man könnte zweifelhaft sein, ob man berechtigt ist, auch an Kohlen einen den Wasserstoff-Metallegierungen ähnlichen Zwischenzustand anzunehmen. Da aber auch der an Kohlenkathoden freiwerdende Wasserstoff leicht Reduktionen auszuführen vermag, wie man sie gewöhnlich nur auf atomaren Wasserstoff zurückführt, und andererseits nach dem Leitvermögen der Kohlen wenigstens gewisse Teile von ihnen metallische Eigenschaften besitzen dürften, so ist es wohl nicht ganz von der Hand zu weisen, auch leitenden Kohlenstoff als zur vorübergehenden Aufnahme von Wasserstoffatomen befähigt anzusehen. Wenn diese Fähigkeit nur gegenüber den vom Strom reichlich dargebotenen Wasserstoffatomen und nicht gegenüber den sehr kleinen Mengen dieser Atome, wie sie im freien Wasserstoffgase vorliegen, merklich wird (vgl. S. 189), darf dies nicht befremden, da z. B. auch an Quecksilber oder Kupfer gasförmiger Wasserstoff in der gleichen Weise elektromotorisch unwirksam erscheint wie an Kohle.

Lassen wir unsere Vorstellung also gelten, so sind nur noch die für die Ueberspannung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung beobachteten Besonderheiten aus ihr herzuleiten, insbesondere deren Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode und deren durch die Wasserstoffentwicklung selbst hervorgerufenen zeitlichen Aenderungen. Angesichts des auch bei etwas beständigeren Wasserstofflegierungen verhältnismäßig raschen Rückganges von deren Potential sollte man erwarten, daß die am Palladium in meßbaren Zeiten sich abspielende Sättigung der Elektrodenoberfläche mit Wasserstoff bei anderen Metallen in so kurzer Zeit erreicht würde, daß man in ihr höchstens mit Hilfe des Oszillographen die Vorgänge messend verfolgen kann. Es müßte also an anderen Metallen als am Palladium der für jede Stromdichte stationäre Zustand sehr schnell eintreten. Das ist aber, wie wir sahen, bei Metallen von glatter oder wenig gerauhter Oberfläche nur am Quecksilber, annähernd auch am Blei und Thallium zutreffend. An anderen Metallen erfährt aber die Ueberspannung, nachdem der anfangs rasche Anstieg vorüber ist, bald einen zeitlichen Rückgang, bald einen dauernden Anstieg.

Der Rückgang, den man z. B. an Blei, Kadmium, Kupfer, auch Eisen meist beobachtet, hängt mit der schon erwähnten allmählich fortschreitenden Aufrauhung der Metalloberflächen durch den aus ihnen austretenden Wasserstoff zusammen und findet dadurch leicht seine Erklärung. Denn solche Aufrauhung bedeutet eine Vergrößerung der wirksamen Kathodenoberfläche. An solcher bedarf es, um für eine gegebene Stromdichte in bestimmter Zeit eine gewisse Wasserstoffmenge zu entwickeln, einer geringeren Anreicherung desselben, also eines weniger unedlen Potentials, als an einer glatten Anode. Am stärksten ausgeprägt tritt die auf solcher Ursache beruhende Potentialverminderung hervor, wenn die Kathode mit Metallschwamm bedeckt ist, wodurch, wie wir sahen, die Wasserstoffpolarisation meist stark herabgesetzt wird.

---

[1]) A. Nobis, Dissert. Dresden (1909), S. 80 u. ff.

Auch der während der Wasserstoffentwicklung zu beobachtende Anstieg des Kathodenpotentials ist, wie oben erwähnt, mit einer, allerdings langsam wieder abklingenden, Aenderung der Elektrodenoberfläche verbunden, wie daraus hervorgeht, daß, wenn bei höherer Stromdichte der Anstieg schließlich sein Ende etwa erreicht hat, bei wieder verminderter Stromdichte ein höheres, und zwar zeitlich langsam zurückgehendes, Potential sich einstellt, als es bei dieser Stromdichte auftritt, wenn man sie von tieferen Werten aufwärts erreicht. Um dies zu deuten, muß man sich vergegenwärtigen, daß unsere Annahme einer beschränkten Zerfallsgeschwindigkeit der Wasserstofflegierungen unter Abgabe von Wasserstoffgas gleichbedeutend mit der Vorstellung ist, daß während der Elektrolyse die Wasserstoff abgebenden Hydride sich nur unvollständig zersetzen, und daß bei höherer Stromdichte die etwa bei einer ganz kurzen Stromunterbrechung übrig bleibende Konzentration an unzersetzter Legierung größer bleiben würde, als bei kleiner Stromdichte. Dadurch aber wäre dort die Aufnahmefähigkeit des Metalles für neuen Wasserstoff verringert:[1]) dies bedingt für jede Stromdichte noch eines besonderen Zuwachses der Pressung, also des Kathodenpotentials, mit dem Wasserstoff in die Elektrode gepreßt werden muß, damit auch in der Zeiteinheit immer so viel vom aufgenommenen Wasserstoff sich entwickeln kann, als der Stromstärke entspricht. Da auch die Einstellung dieser Verhältnisse eine gewisse Zeit beansprucht, so wird es erklärlich, daß bei Aenderung der Stromdichte die beobachteten zeitlichen Nachwirkungen der vorher benutzten Stromdichte sich einstellen. Solange aber die jeweils zurückbleibenden Mengen der Wasserstofflegierung in sich keine wesentliche Aenderung erfahren, wird sich auch unter diesen Umständen doch immerhin bald das stationäre Potential einstellen, wie es bei Blei, Thallium und namentlich Quecksilber tatsächlich der Fall ist, wenn man bei ersteren beiden Metallen von dem späteren, auf Aufrauhung beruhenden Potentialrückgange absieht.

Aber es ist nun auch sehr wohl möglich, daß die primär entstehenden Metallwasserstofflegierungen nicht nur in Metall und Wasserstoffgas zerfallen, sondern auch zum Teil langsam in stabilere, in der Elektrode länger verbleibende Systeme übergehen, etwa aus einer Lösung des Wasserstoffs im Metall in eine solche einer Wasserstoffverbindung des Metalles in diesem. Dadurch vermindert sich einerseits die Konzentration des leicht abzugebenden Wasserstoffs, ein Verlust, der ergänzt werden muß, es wird aber vor allem die Gesamtkonzentration der in der Elektrodenoberfläche verbleibenden Fremdstoffe größer, und diese versperren gewissermaßen zum Teil das für den Wasserstoff sonst durchdringliche Kristallgitter des ursprünglichen Metalles. Es muß also zur Erzielung einer Wasserstoffentwicklung von bestimmter Geschwindigkeit auch jetzt wieder ein stärkerer Zwang auf die in das Metall eintretenden Wasserstoffatome ausgeübt werden, ein entsprechend erhöhtes Kathodenpotential auftreten. Unter solchen Umständen kann ein stationärer Zustand nur langsam, unter Umständen überhaupt kaum erreicht werden; ersteres wird in dem Maße geschehen, als etwa auch die Aenderungen im Zustande des Wasserstoffs in der Elektrode stationär werden. Es ist zu verstehen, daß derartige zeitlich verlaufenden Aenderungen um so eher auftreten können, je mehr die Elektrodenmetalle zur Bildung etwas beständigerer Wasserstofflegierungen neigen. In der Tat beobachtet man die gedachten Aenderungen am Kadmium, noch stärker an Kupfer oder Nickel, an welchen nur langsam stationäre Verhältnisse sich einstellen, während am Platin deren Eintritt ganz besonders träge sich vollzieht. Daß dann die einer bestimmten Stromdichte entsprechenden Potentiale nur unsicher reproduzierbar sind, ist sehr wohl zu verstehen.

---

[1]) Vgl. D. Reichinstein, Z. Elektroch. **17**, 699 (1911).

Daß zeitliche Aenderungen, wie sie hier gedacht sind, für die Wasserstoffbeladung von Metallelektroden in der Tat eintreten, hat sich am Palladium sehr deutlich nachweisen lassen. Belädt man nämlich einen dünnen Palladiumdraht in verdünnter Schwefelsäure durch kathodisches Polarisieren mit Wasserstoff und verfolgt dabei seinen spezifischen Leitungswiderstand, so beobachtet man, wenn die Stromdichte nicht zu gering ist, nicht unter 0,3 Amp./qcm liegt, folgendes: Der Widerstand des Palladiumdrahtes nimmt während der Polarisierung mit der Zeit zu, und zwar um so schneller, je größer die Stromdichte, je größer also die an der Flächeneinheit in der Zeiteinheit abgeschiedene Wasserstoffmenge ist; er erreicht einen Höchstwert und sinkt auf einen dann sich konstant einstellenden Betrag herab, der um so tiefer unter jenem Höchstwert sich einstellt, je höher die Stromdichte ist. Schaltet man jetzt den Strom aus, so zeigt der Widerstand des Drahtes aufs neue einen zeitlich, und zwar immer langsamer vor sich gehenden Anstieg, der schließlich wiederum zu einem Höchstwert führt; dieser liegt höher als der erste, ist von den Versuchsbedingungen ziemlich unabhängig und bleibt bei vollständigem Ausschluß von Sauerstoff über beträchtliche Zeit bestehen.[1]) Offenbar überlagern sich hier zwei Einflüsse: Der vom Strome abgeschiedene Wasserstoff wird zunächst in einer den Widerstand verhältnismäßig wenig erhöhenden Form vom Palladium aufgenommen; diese geht aber mit der Zeit in eine andere den Widerstand stärker steigernde Form über. Ist während der Elektrolyse die Stromdichte gering, so hat diese Umwandlung Zeit, sich dabei annähernd vollständig zu vollziehen, man beobachtet jene Erscheinungen nicht, sondern ein ziemlich regelmäßiges Ansteigen des Widerstandes. Ist aber die Stromdichte größer, so bleibt nach anfangs rascher Umwandlung bald die erste Form in größerem Umfange bestehen, und ihre Umwandlung in die schlechter leitende tritt dann nach Stromunterbrechung allein hervor und führt zu dem zweiten Höchstwert. Da gerade die Verbindungen der Metalle unter sich durch besonders großen Widerstand ausgezeichnet sind, liegt die Annahme nahe, daß diese Widerstandsänderungen auf der Umwandlung des zunächst in feste Lösung übergegangenen H in die vielfach schon angenommene Verbindung Pd_2H beruhen.

Die Stromdichtepotentialkurven der Wasserstoffentwicklung, wie sie in Figur 86 zusammengestellt sind, zeigen in ihrem Verlaufe das Gepräge logarithmischer Kurven, wie es für die Wiedergabe der Beziehungen von Elektrodenpotential und Stromdichte bzw. Stromstärke sich immer wieder herausstellt. Jedoch ist — verglichen mit der Kurve der reversibelen Wasserstoffentwicklung — einerseits der Ausgangspunkt der Kurven auf unedlere, kathodischere Potentiale längs der Abszissenachse verschoben, andererseits ihre Krümmung gegen diese Achse weit größer; in jeder dieser Beziehungen zeigen sich die subjektiven Eigenheiten der verschiedenen Elektrodenmaterialien. Der analytische Ausdruck einer gegen die x-Achse konvexen logarithmischen Kurve lautet: $x = a + b \ln y$; hierin mißt a die Parallelverschiebung der ganzen Kurven längs der x-Achse, b ihre Krümmung. Je größer b ist, um so stärker gekrümmt, um so weniger steil aufwärts verläuft die Kurve. Beide Parameter sind somit bestimmend für die Ueberspannung des Wasserstoffs.

Daß diese Kurven auch in ihrer Neigung von der der reversibelen Wasserstoffentwicklung abweichen, und zwar in wechselnder Weise, ist nach den voraufgehenden Erörterungen wohl zu verstehen: Die vom Strome in der Sekunde an einer im stationären Zustande befindlichen Elektrode abgeschiedene Wasserstoffmenge M ist einerseits der Stromstärke proportional $M = k_1 \cdot J$, andererseits nach unserer Vorstellung bedingt durch die Geschwindigkeit, mit der der Vorgang $2H \rightarrow H_2$ aus der obersten Schicht der Elektrode heraus verläuft, und die durch die in der Zeiteinheit von diesem Vorgange hervorgerufene Konzentrations-

[1]) E. A. HARDING und D. P. SMITH, Jour. Am. Chem. Soc. **40**, 1508 (1918).

verminderung gemessen ist. Diese ist, wenn die Konzentration der freien Wasserstoffatome in der Elektrodenoberflächenschicht zu C_H angesetzt wird,

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 (C_H)^2 .$$

Betrachten wir wieder die ganze Oberflächenschicht der Elektrode und beziehen auf diese die Konzentrationsänderung, so wird

$$k_1 J = k_2 (C_H)^2 .$$

Der Proportionalitätsfaktor k_2 ist, solange die Elektrodenfläche von gleicher Beschaffenheit für alle Stromstärken bleibt, eine nur noch vom Elektrodenmaterial abhängige Konstante. Tatsächlich wird aber, wie wir sahen, die Elektrodenoberfläche durch den Stromdurchgang geändert, und die Aenderungen hängen von der Stromstärke ab, und zwar so, daß C_H dadurch einen höheren Wert erhält, als wenn dieser besondere Einfluß der Stromstärke nicht da wäre. Dem können wir dadurch Rechnung tragen, daß wir $k_2 = \frac{k_3}{f(J)}$ setzen, wo k_3 die vom Einfluß der Stromstärke freie, nur noch vom Elektrodenmaterial abhängige Geschwindigkeitskonstante bedeutet. Nehmen wir $f(J) = J^x$ an, so wird

$$k_1 J = \frac{k_3}{J^x} \cdot (C_H)^2, \text{ d. h. } C_H = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} \cdot \sqrt{J^{1+x}} .$$

C_H bestimmt nach unserer Vorstellung für gegebene Wasserstoffionenkonzentration das Elektrodenpotential. Denken wir uns dieses für diese H-Konzentration reversibel, also

$$\varepsilon = 0{,}057 \log \frac{k' C_H}{c_{H^\cdot}}$$

und setzen hier den oben gefundenen Wert für C_H ein, so wird, wenn alle konstanten Beträge, zu denen wir auch $c_{H^\cdot}$ rechnen wollen, zusammengezogen werden,

$$\varepsilon = a + \frac{1+x}{2} \cdot 0{,}057 \log J = a + b \log J .$$

Hätten wir statt der ganzen Oberfläche der Elektrode die Flächeneinheit in Betracht gezogen, so würde eine entsprechende Formel für die Beziehung von Potential und Stromdichte erhalten werden.

In der Tat gestattet, wie zuerst J. Tafel dargetan hat, eine Formel der eben entwickelten Art zumal für solche Elektroden, an denen die Potentialwerte rasch sich einstellen, die Beobachtungen recht genau wiederzugeben. Für die Wasserstoffpolarisation am Quecksilber,[1] Blei, Kadmium[2] und Thallium[3] hat sie sich gut bestätigt. Stets findet man, wie aus den Krümmungen zu erwarten, bei 12° $b > 0{,}057$, während, wenn die Kurven der der reversibelen Wasserstoffentwicklung parallel gingen, dann $b = 0{,}057$ sein müßte; es ergab sich z. B. für Quecksilber bei 12° $b = 0{,}107$;[4]) der Wert steigt mit zunehmender Temperatur und erreicht z. B. für 39,3° den Betrag von etwa 0,12.

---

[1]) J. Tafel, Z. phys. Ch. **50**, 668 u. ff. (1905); G. N. Lewis und R. T. Jackson, ebenda **56**, 193 (1906).

[2]) J. Tafel a. a. O. 676 u. 689.

[3]) G. Zerbes, Z. Elektroch. **18**, 627 (1912).

[4]) Man könnte geneigt sein, diese Werte zu benutzen, um den Wert von x in der obigen Rechnung zu ermitteln; er würde sich zu etwa 3 ergeben. Das ist aber so lange bedenklich, als man noch nicht entscheiden kann, welchen Anteil die im folgenden Abschnitt zu erörternden Momente physikalischer Natur an den Beträgen der Wassertoffpolarisation besitzen.

Die oben entwickelte Formel hat eine noch allgemeinere Bedeutung als nur für die hier betrachteten Vorgänge der Wasserstoff**entwicklung**; sie muß — mit veränderten Beträgen von k_2 und k_3, vielleicht auch von x — z. B. auch gelten, wenn zwei Wasserstoffatome aus der Elektrode zu einer Oxydation: $2H + O \rightarrow H_2O$, oder zu einer Hydrierung wie $2H + R \rightarrow RH_2$ abgegeben werden. Sie gilt überhaupt allgemein für die **Abgabe von Wasserstoffatomen aus einer Elektrode**. Das hat nun in der Tat die Erfahrung bestätigt, wie wir später (Kap. 13) noch eingehender zu erörtern haben werden.

2. Physikalische Deutung der Wasserstoffpolarisation.

Wie oben erwähnt, ist neben der Zurückführung der Polarisationserscheinungen der Wasserstoffentwicklung auf eine Verzögerung chemischer Vorgänge noch eine andere Auffassung möglich, daß nämlich der physikalische Vorgang des Entweichens des Wasserstoffgases ein gehemmter und ein solcher hierdurch die Ursache der Anhäufung der Produkte des Vorganges an der Elektrode, der chemischen Polarisation, ist.

In der Tat sind jedesmal gewisse Arbeitsbeträge aufzuwenden, wenn etwa ein Gas oder ein Dampf aus einer Flüssigkeit oder, wie bei der Elektrolyse, zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit heraus zum Entweichen gebracht werden soll. Es handelt sich dabei also um die Kräfte, denen der Wasserstoff an einer Elektrode auch dann unterliegt, nachdem die anfangs freigewordenen Wasserstoffatome zu Wasserstoffmolekeln zusammengetreten sind.

Für einen kristallinen Körper, wie es alle festen Metalle sind, lehrt die neuere Kristallforschung, daß die gegenseitige Lage seiner kleinsten selbständigen Teilchen durch Anziehungskräfte bestimmt ist, die von diesen Teilchen nach allen Seiten hin gleichmäßig ausgeübt werden. Von der äußersten Oberfläche eines solchen Körpers werden also diese Kräfte frei in den umgebenden Raum hineinreichen und hier befindliche fremde Molekeln in ähnlicher Weise durch chemische Kräfte anziehen und festhalten, wie es die Teilchen im Innern des Körpers gegenüber ihresgleichen tun.[1]) Aehnliche molekulare Wirkungen treten auch an Flüssigkeitsoberflächen hervor. Sie werden sich auch auf ein zwischen einem festen und einem flüssigen Körper entstehendes Gas erstrecken und Schichten molekularer Abmessungen[2]) von ihm an dieser Grenzfläche festhalten. Entweichen kann daher hier ein Gas nur, soweit seine Menge über die in diesen Adsorptionsschichten[2]) bestehende hinausgeht. Aber auch wenn die Dicke der Gashaut unter der Triebkraft des Spannungsunterschiedes zwischen Elektrode und Elektrolyt über jene Abmessungen hinauswächst, kann sie noch durch Adhäsionskräfte und durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, also durch Wirkungen, die in das Gebiet der Kapillarkräfte gehören, an ihrer Stelle festgehalten werden. Das wird so lange der Fall sein, bis durch die freie Energie der Gasentwicklung der Druck im Innern dieser Gashaut so groß wird, daß sie zersprengt wird, und das Gas in Gestalt einzelner Bläschen, seinem Auftriebe folgend, von seiner Entstehungsstelle entweicht. Dieses Spiel der Kräfte kann sich dauernd wiederholen, solange die freie Energie des zur Gasentwicklung führenden Systems genügt, um immer wieder die Anziehungskräfte zu überwinden, welche das Entweichen des Gases zu hemmen suchen.

Wie weit diese Erscheinungen für die elektrolytische Entwicklung von Wasserstoff, wie wohl auch von anderen Gasen, maßgebend sind, erläutert folgender Versuch von v. HELMHOLTZ[3]) recht deutlich: Es wurde eine weitgehend gasfrei gemachte, verdünnte Schwefelsäure zwischen sehr glatten Platinelektroden

[1]) F. HABER, Z. Elektroch. **20**, 521 (1914).
[2]) J. LANGMUIR, Jour. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).
[3]) Berl. Akad. Ber. 1882, 662; 1887, 749.

mit aufsteigender Spannung elektrolysiert. Dabei trat bei der sonst geltenden Zersetzungsspannung von 1,68 Volt weder größerer Stromdurchgang noch Gasentwicklung an den Elektroden ein. Um beides hervorzurufen, bedurfte es einer erheblichen Spannungssteigerung. Alsdann trat plötzlich Strom und Gasentwicklung ein, die Spannung ging aber gleichzeitig auf 1,68 Volt zurück und blieb etwa auf diesem Betrage bei weiterem Fortgange des Stromes und der elektrolytischen Gasentwicklung. Man wird hierdurch an die Erscheinungen beim Sieden von Flüssigkeiten erinnert. Sind diese weitgehend gasfrei und befinden sie sich in glattwandigen Gefäßen, so kann die Flüssigkeit über ihren Siedepunkt hinaus erhitzt werden, ohne daß es zur Bildung von Dampfblasen kommt: es tritt Siedeverzug ein. Da hierdurch der Druck des zwischen den Flüssigkeitsmolekeln festgehaltenen Dampfes sehr groß wird, geht das entstandene metastabile Gebilde schließlich unter explosiver Dampfentwicklung in den stabilen Zustand über, indem auch die Temperatur der Flüssigkeit auf deren normalen Siedepunkt wieder herabgeht, ein Zustand, der sich dann, sofern nur Dampfbläschen vom Druck der äußeren Atmosphäre vorhanden sind, lange Zeit mindestens annähernd aufrecht erhält.

Die anfängliche Verzögerung der elektrolytischen Gasentwicklung bei dem v. HELMHOLTZschen Versuche und der sie begleitende Spannungsanstieg entspricht also durchaus einem Siedeverzuge. Die dann eintretende Gasentwicklung aber hebt diesen auf und läßt ihn auch gar nicht wieder zustande kommen. Es ist also nicht statthaft, z. B. etwa den Spannungsunterschied, den die kathodische Wasserstoffentwicklung an platiniertem und glattem Platin erfordert, auf eine Art von Siedeverzug zurückzuführen. Wir werden vielmehr anzunehmen haben, daß, ähnlich wie gashaltige, siedende Flüssigkeiten ihrem Gleichgewichtszustande nahebleiben, auch an gasentwickelnden Elektroden die dabei auftretenden Gashäute ihrem stabilen Zustande recht nahe sind. Das geht unmittelbar daraus hervor, daß an einem ganz feinen, platinierten Platindraht, der eben bis zur Bildung von Wasserstoffbläschen kathodisch polarisiert war, die Spannung zwischen dem Zustande, in dem sich die Bildung eines Bläschens vorbereitete, und dem, in dem das Bläschen entwich, regelmäßig auf- und abschwankt, jedoch nur um wenige Zehntelmillivolt, wobei wieder dem ersten Zustande die höhere Spannung entspricht.[1]) Hieraus, sowie überhaupt aus der Umkehrbarkeit der Wasserstoffelektrode am platinierten Platin, ergibt sich, daß die molekulare Adsorptionsschicht, die jedenfalls auch hier sich bilden muß, keinen nennenswerten Spannungsverbrauch bedingt, daß ein solcher also wohl wesentlich durch die Ausbildung verstärkter Gashäute veranlaßt werden dürfte, wie es auch obiger HELMHOLTZscher Versuch nahelegt.

Gewisse kleine Spannungsbeträge werden also jedenfalls dafür erforderlich bleiben, das Gas bis zur Bläschenbildung in die zunächst an der Elektrode entstehenden Gashäute hineinzupressen, und es erscheint sehr wohl denkbar, daß auch für diese Spannungsbeträge subjektive Einflüsse des Elektrodenmaterials und der Elektrodenoberfläche mitsprechen können.

Auch müssen im Elektrolyten gelöste Stoffe, welche seine Oberflächenspannung verändern, auf die Polarisation bei der Wasserstoffentwicklung zurückwirken. In dieser Hinsicht liegen bisher nur Versuche von CH. MARIE[2]) vor, nach denen ein Gelatinezusatz zu Schwefelsäure das Entweichen der Wasserstoffbläschen an der Kathode erschwert und auf dieser schleimige Schaumschichten hervorruft, wodurch das Kathodenpotential aber nur um Zentivolt gesteigert wird.

---

[1]) D. MC. INNES und L. ADLER, Jour. Am. Soc. **41**, 194 (1919); D. MC. INNES und A. W. CONTIERI, ebenda **41**, 2013 (1919).

[2]) Compt. rend. **147**, 1400 (1908); vgl. auch A. THIEL, Sitzungsber. d. med.-naturw. Ges. zu Münster 1909.

Die an der Grenze verschiedener Metalle gegen Wasserstoffbläschen und $n/_{10}$-Schwefelsäure auftretenden Kapillarkräfte hat G. H. MOELLER[1]) zu bestimmen versucht und sie den zur ersten, eben sichtbaren Bläschenbildung an diesen Metallen erforderlichen Ueberspannungen parallel laufend gefunden. Danach könnte man letztere als die Arbeitsbeträge ansehen, welche zur Ueberwindung der der Bläschenbildung entgegenstehenden Anziehungskräfte erforderlich sind. Da nun aber diese Anziehungskräfte sich besonders stark an ideal glatten Flächen betätigen, die eben zur Bildung von Wasserstoffbläschen erforderliche Ueberspannung aber beim Blei nur wenig davon beeinflußt wird, ob das Blei poliert oder schwach rauh ist, beim Quecksilber sogar der Unterschied seiner Ueberspannung gegenüber der des Platins auch dann erhalten bleibt, wenn das Quecksilber im starren Zustande vorliegt,[2]) also die ideal glatte Oberfläche der Flüssigkeit verloren hat, und da ferner jene Ueberspannungsbeträge erhalten bleiben, auch wenn die Gasentwicklung fortdauert, obgleich diese selbst auch die Bildung von Glasbläschen erleichtert, so erscheint jene Auffassung erheblichen Bedenken ausgesetzt.

Will man sie gelten lassen,[3]) so sind aber nicht nur die einer dem Nullwert ganz naheliegenden Stromdichte entsprechenden Ueberspannungsbeträge, die a-Werte der TAFELschen Gleichung auf S. 322, zu deuten, sondern auch die bei höheren Stromdichten einsetzende weitere Polarisation, die b-Werte obiger Gleichung. Um auch dem zu genügen, wäre anzunehmen, daß der Zerfall der Gashäute, die eben die zur Bläschenbildung erforderliche Beschaffenheit erlangt haben, nicht mit beliebig großer Geschwindigkeit geschieht. Da diese offenbar größer wird, je mehr der Innendruck in der Gashaut steigt, so werden, je schneller größere Gasmengen auf kleinem Raume, also mit großer Stromdichte, sich entwickeln sollen, um so höhere Drucke in den wohl auch dann dicker werdenden Gashäuten sich herausbilden, und zu deren beschleunigtem Zerfalle führen. Um solche Gashäute aber zu erzeugen, würden die für höhere Stromdichten besonders großen Polarisationen der Elektroden verbraucht werden.

Der Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung wäre bei dieser Vorstellung freilich wesentlich anders als bei der chemischen Deutung der Ueberspannung zu denken. Denn die auf der Elektrode sich bildende Gashaut wird sie umkleiden, und auf ihr, wie F. HABER und R. RUSS[4]) dargetan haben, gewissermaßen das ideale Dielektrikum verstärken, welches wir uns an jeder Elektrode für die deren Potential bedingende elektrische Doppelschicht denken müssen. Dann werden den vom Elektrolyten her an dem materiellen Dielektrikum der Gasschicht anlangenden $H^{\cdot}$ mit Hilfe der der Elektrode erteilten Spannung die Ladungen durch dieses Dielektrikum hindurch entzogen, während die entladenen Wasserstoffatome auf jener Seite verbleiben, und, da kein Anlaß zu einer Verzögerung dieses Vorganges hier vorliegen dürfte, sofort nach $2H \rightarrow H_2$ in Wasserstoffgas übergehen und die Dicke der Gashaut und ihren Innendruck erhöhen, bis sie zerreißt, und das Spiel, in rascher Aufeinanderfolge seiner einzelnen Abschnitte, immer wieder sich erneut.

Der Wasserstoff, welcher im Sinne dieser Vorstellung an den Elektroden offenbar unter sehr hohen mechanischen Drucken angehäuft wäre, wie sie den bedeutenden Beträgen der Ueberspannung nur entsprechen können, wird sich auch mit den Elektroden selbst ins Gleichgewicht zu setzen suchen. Diese können dabei unter Bildung von Wasserstofflegierungen gewisse Anteile des Gases in

---

[1]) Z. phys. Ch. **65**, 226 (1909); Ann. Phys. [4] **25**, 725 (1908).
[2]) A. COEHN und F. NEUMANN, Z. phys. Ch. **39**, 353 (1902); Z. Elektroch. **8**, 591 (1902).
[3]) Neuerdings hat sich nur MC. INNES (a. a. O.) dieser Auffassung angeschlossen; E. NEWBURY (Jour. Am. Chem. Soc. **42**, 2007 [1920]) aber sehr beachtenswerte Einwände dagegen erhoben.
[4]) Z. phys. Ch. **47**, 270 u. ff. (1904).

sich aufnehmen und nach Stromunterbrechung mit einer den entstandenen Legierungen eigenen Geschwindigkeit wieder abgeben. Das in so vielen Fällen beobachtete Auftreten von Wasserstofflegierungen der Elektrodenmetalle könnte also auch aus der physikalischen Vorstellung der Ueberspannung sich herleiten lassen. Da die Legierungsbildung mit der Zeit die von den Elektroden ausgehenden Molekular- und sonstigen Anziehungskräfte verändern müßte, wäre vielleicht auch ein Weg vorhanden zur Erklärung der zeitlichen Veränderlichkeit der Wasserstoffpolarisation.

Die Rolle, die den Wasserstoff-Metallegierungen für den Verlauf der Elektrodenvorgänge zufiele, wäre, wie man erkennt, bei beiden Auffassungen eine sehr verschiedene. Bei der chemischen Auffassung sind jene Hydride die primären Produkte der Entladung der $H^{\cdot}$, welche das Entweichen gasförmigen molekularen Wasserstoffes wie etwa eintretende chemische Reduktionen vermitteln. Die physikalische Auffassung weist aber den Hydriden die Rolle von Nebenprodukten zu, während die eben gedachten Vorgänge durch die allein der unmittelbaren Berührung des Elektrolyten ausgesetzte Haut hochverdichteten Wasserstoffgases durchgeführt werden. Da bekannt ist, daß auch molekularer Wasserstoff unter Drucken von hundert und mehr Atmosphärem wenigstens bei höherer Temperatur chemische Reduktionen vollziehen kann (S. 192), denen bei Atmosphärendruck sehr große Reaktionswiderstände entgegenstehen, so ist es wohl nicht ganz ausgeschlossen, den gedachten Wasserstoffhäuten auch die Befähigung zu chemischen Reduktionen zuzuschreiben. Da diese aber, wie wir später sehen werden, sehr häufig bei weit edleren Potentialen als den zur Wasserstoffentwicklung nötigen eintreten, müßten auch Wasserstoffhäute von minimalen Drucken jene Wirkungen hervorbringen. Um auch dies zu deuten, muß man seine Zuflucht zur Annahme einer etwas länger dauernden Existenz freier Wasserstoffatome in der Gasschicht nehmen, wofür ein tatsächlicher Anhalt schwer zu gewinnen wäre.

Angesichts dieser mannigfachen Hilfshypothesen, welche die physikalische Auffassung der Ueberspannungserscheinungen erfordert und angesichts der bedeutenden Schwierigkeit, welche die Annahme von Gasschichtüberzügen bis 10^{40} at Innendruck auf den nicht ideal glatten Kathoden gegen einen gaserfüllten Elektrolyten bietet, wird man der chemischen Deutung den Vorzug geben dürfen. Diese setzt an Stelle einer so gewaltigen mechanischen Energie die freie chemische Energie von Wasserstofflegierungen oder Hydriden des Kathodenmateriales als primäres Aequivalent der Beträge der Ueberspannung bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung, Beträge, die, wenn sie verschwinden, natürlich in Wärme übergehen.

Auch bei der Annahme, daß die elektrolytische Wasserstoffentwicklung über Hydride hinweg erfolgt, müssen freilich bei deren Zersetzung in freien Wasserstoff zunächst Gashäute an der Elektrode auftreten, in denen aber, wie oben gesagt, keine allzu großen Drucke zu herrschen brauchen. Immerhin aber würden sie die Elektrode, sofern diese ganz gleichförmig an ihrer Oberfläche wäre, umkleiden und die unmittelbare Berührung der Elektrode durch den Elektrolyten, somit auch die weitere primäre Bildung von Hydriden, verhindern. Man wäre also doch zur physikalischen Auffassung der Ueberspannungserscheinungen gedrängt. Es trifft nun aber die eben gemachte Voraussetzung von der völligen Gleichförmigkeit einer Elektrodenoberfläche praktisch wohl niemals zu. Vielmehr werden wir noch mannigfache Erfahrungen kennen lernen, welche zeigen, daß man, streng genommen, jede größere Elektrodenfläche als ungleichförmig betrachten muß, die Stromdichte daher über eine solche niemals als ganz gleichmäßig verteilt angesehen werden darf. Dann werden bei Entladung von Wasserstoffionen an der einen Stelle sich Hydride bilden oder anreichern, an anderer die vorher entstandenen Wasserstoff entwickeln und im nächsten Augenblick jene zerfallen, während hier beim Nachlassen der Zersetzung die Gashäute rasch in Bläschen zerreißen und eine neue Berührung mit dem Elektrolyten erlauben.

Das dürfte auch durch die unmittelbar an der Elektrode adsorbierten Gasschichten nicht gehindert werden, da die von der Elektrode ausgeübten Anziehungskräfte auch durch die Molekeln des Elektrolyten befriedigt werden können, und es dadurch ermöglicht wird, daß die adsorbierten Gasmolekeln, sei es durch Lösung im Elektrolyten, sei es durch Uebergang in die entweichenden Bläschen, an den Stellen, an denen vorübergehend ihre Nachlieferung aufhört, verschwinden. So würde die Gasentwicklung, auf zahlreiche Einzelpunkte der Elektrodenoberfläche verteilt, verhältnismäßig kleine Arbeitsbeträge zur Bläschenbildung beanspruchen und die fortwährende primäre Entstehung von Hydriden nicht wesentlich hindern.

Daß Arbeitsbeträge zur Erzeugung der Gasbläschen erforderlich sind, ist ebenso unbestreitbar, wie daß solche zur Bildung von Hydriden an Wasserstoff entwickelnden Elektroden aufzuwenden sind. Die Frage ist lediglich die, auf welchen von beiden Arbeitsbeträgen die Ueberspannungserscheinungen der Hauptsache nach zurückzuführen sind.[1]) Ganz entschieden kann diese Frage noch nicht werden, wenn heute auch der Auffassung von der wesentlich chemischen Natur der Ueberspannungserscheinungen die weitaus größere Wahrscheinlichkeit zukommt. Da sie auch den Vorzug größerer Anschaulichkeit für sich hat, wollen wir im folgenden die Entstehung primärer Wasserstofflegierungen von mehr oder weniger hoher freier Energie als die hauptsächliche Ursache der Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung, die mechanische Arbeit zur Entwicklung der Gasbläschen zwischen Elektrode und Elektrolyten heraus aber als von untergeordneter Bedeutung gegenüber jenen chemischen Arbeitsgrößen ansehen. Zu dieser Auffassung wird man auch besonders dadurch geführt, daß die Beobachtungen über die elektrolytische Sauerstoffentwicklung und deren Ueberspannung ganz besonders auf Ursachen chemischer Natur hinweisen.

2. Die elektrolytische Sauerstoffentwicklung.

a) Die bei der anodischen Sauerstoffentwicklung beobachteten Potentiale.

Wenn schon bei seiner elektromotorischen Tätigkeit der Sauerstoff nicht das seiner freien Energie entsprechende Potential $\varepsilon_h = +1{,}23$ Volt in 2-n-H_2SO_4 aufweist, sondern nur niedrigere Werte, +1,06 bis 1,14 Volt, gibt, so kann man auch nicht erwarten, daß die anodische Sauerstoffentwicklung in 2-n-H_2SO_4 sehr nahe oberhalb von +1,23 Volt einsetzen werde. Das ist auch nicht der Fall. Die Beobachtungen lehren vielmehr folgendes:

An einer Platinanode, deren Verhalten am eingehendsten untersucht ist, zeigt sich, wenn man sie klein wählt, und wenn an ihr etwa in 2-n-H_2SO_4 und gegenüber einer platinierten Kathode eine von Null allmählich ansteigende Spannung angelegt wird, bei etwa $\varepsilon_h = +1{,}08$ Volt eine schwache, aber deutliche Steigerung des Stromdurchganges[2]) über den Betrag kleiner Restströme hinaus. Sie tritt besonders hervor, wenn die Anode platiniert ist[3]) und vorher tunlichst frei von Sauerstoff gehalten war.[4]) Der Stromdurchgang führt aber jetzt noch nicht zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff. Diese bleibt noch aus, bis die angelegte Spannung den Wert von +1,5 Volt überschritten hat. Bei den zwischen +1,08 und +1,5 Volt (gegen 2-n-H_2SO_4) gelegenen Potentialen steigt der Stromdurchgang bei Spannungserhöhung nur langsam an, ja er geht, wenn man das gleiche Potential eine Zeitlang aufrecht erhält, zeitlich zurück, und zwar um so schneller, je weiter

---

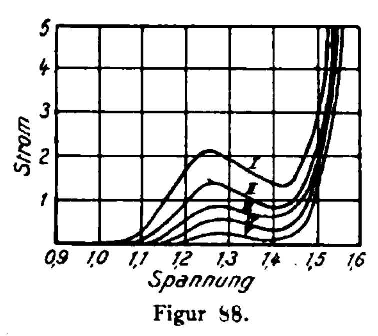
[1]) Vgl. hierzu die oben angeführten Arbeiten von E. Newbury.

[2]) H. v. Helmholtz, Berl. Akad. Ber. 1873, 587; 1883, 647; W. Nernst, Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 1547 (1897).

[3]) M. Le Blanc, Z. phys. Ch. **12**, 333 (1893).

[4]) K. Bennewitz, Z. phys. Ch. **72**, 216 (1910).

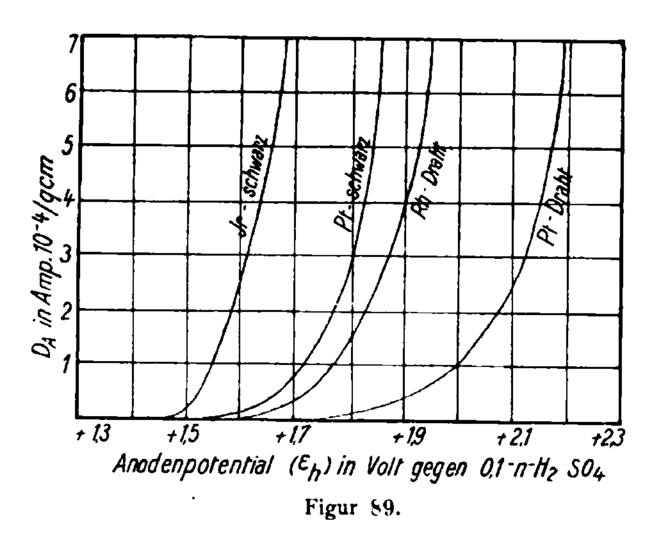
über 1,1 Volt die benutzte Polarisation liegt; Figur 88 erläutert dies.[1]) Die in ihr gezeichneten Stromstärkepotentialkurven sind an einer kleinen, platinierten Anode erhalten, die, durch ein Diaphragma vor dem kathodischen Wasserstoff geschützt, in verdünnter Schwefelsäure rotierte. Die Beobachtungen wurden bei jedem angelegten Potential nach 1, 2, 3, 4 und 5 Minuten ausgeführt und die zur gleichen Zeit gehörenden Messungen zur gleichen Kurve vereinigt; darauf beziehen sich die Zahlen an den Kurven. Bei lange mit schwächerer Spannung vorpolarisiertem, platiniertem Platin tritt, wie man sieht, erst über 1,50 Volt lebhafterer Stromdurchgang ein, dessen Stärke nun stetig, wenn auch keineswegs sehr steil, ansteigt, so daß leicht Potentiale von $\varepsilon_h = +2{,}1$ bis 2,2 Volt am platinierten Platin in verdünnter Schwefelsäure zu erreichen sind. Dabei ist das Auftreten von Sauerstoffbläschen bei +1,50 Volt an einzelnen Stellen, bei 1,57 Volt über die ganze Fläche der Elektrode zu beobachten; bei dieser Potentiallage beginnt also am platinierten Platin in verdünnter Schwefelsäure die anodische Sauerstoffentwicklung.



Figur 88.

Am glatten Platin tritt der lebhaftere Stromdurchgang und das Auftreten von Sauerstoffbläschen unter solchen Umständen erst bei $\varepsilon_h = +1{,}68$ bis 1,75 Volt ein, und zwar auch ohne deutliches Hervortreten einer Unstetigkeit der Stromspannungskurve.[2])

Andere Platinmetalle erfordern als Anoden andere, und zwar niedrigere Potentiale für ein kräftiges Ansteigen der Stromspannungskurve und das Auftreten von Sauerstoffgas. Am Iridiummohr z. B. geschieht dies bei +1,4 Volt in verdünnter Schwefelsäure. Figur 89 zeigt die Stromdichtepotentialkurven für glatte Drähte aus Rhodium und Platin sowie für platiniertes Platin und mit Iridiummohr bedecktes Iridium.[3])



Figur 89.

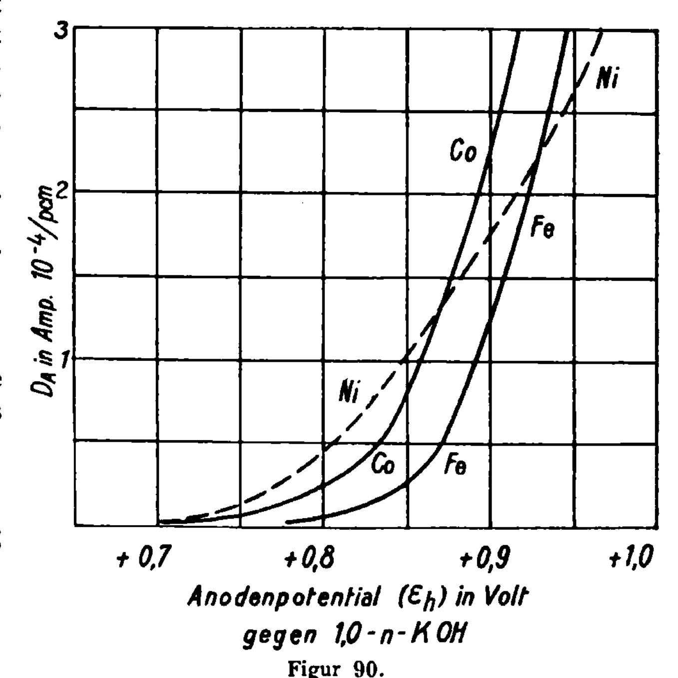
Während in Säuren wesentlich die Metalle der Platingruppe und außerdem Gold als Anoden zu verwenden sind, kann eine größere Zahl von Anodenmetallen in Alkalilauge untersucht werden, da hier Metalle, welche in Säuren löslich sind, sofern sie zur Annahme des passiven Zustandes neigen (S. 227), durch den passivierenden Einfluß des elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffs in einen dem der Platinmetalle ähnlichen Zustand geringer chemischer Angreifbarkeit versetzt werden. Für den Eintritt lebhafteren, die Entwicklung von Sauerstoff einleitenden Stromdurchtrittes gegenüber einer ebenfalls in Alkalilauge tauchenden Wasserstoffelektrode wurden hier folgende Spannungen beobachtet[4]):

[1]) K. Bennewitz, Z. phys. Ch. **72**, 216 (1910).
[2]) J. B. Westhaver, Z. phys. Ch. **51**, 65 (1905).
[3]) Nach J. Westhaver a. a. O., Abschnitt II und IV.
[4]) A. Coehn und Y. Osaka, Z. anorg. Ch. **34**, 86 (1903).

Ni-Schwamm	*Ni* glatt	*Co*	*Fe*	*Pt* platin	*Pd* glatt	*Pt* glatt	*Au*
+1,28	1,35	1,36	1,47	1,47	1,47	1,65	1,75 Volt

Diese Werte, die in Analogie mit der beim Wasserstoff gebrauchten Bezeichnungsweise als die der Ueberspannung des Sauerstoffs an den genannten Metallen zu bezeichnen wären, liegen an den auch in Säuren untersuchten Anoden denen sehr nahe, die an ihnen auch gegen die in die gleiche Säure tauchende Wasserstoffelektrode beobachtet sind.

In keinem Falle steigen die von diesen Potentialen aus bei stärkerer Polarisierung sich erhebenden Stromdichtepotentialkurven steil an, sondern verlaufen noch viel gestreckter als die Kurven der Wasserstoffentwicklung. Besonders gilt dies für die Platinmetalle: in Figur 89 ist der Maßstab der Ordinaten der 200 fache, der der Abszissen der halbe dessen in der die Stromdichtepotentialkurven der Wasserstoffentwicklung enthaltenden Figur 86. Erheblich steiler verlaufen die Stromspannungskurven für die Sauerstoffentwicklung aus 1-*n*-*KOH* an glatten Anoden aus Eisen, Kobalt und Nickel; Figur 90 zeigt diese;[1]) in ihr ist der Maßstab der Ordinaten der halbe, der der Abszissen der doppelte wie in Figur 89. In jedem Falle dürfte es sich wieder um logarithmische Kurven handeln; für platinierte Anoden ist dies bereits eingehender festgestellt.[2])



Figur 90.

Auch die zeitliche Veränderlichkeit des einer bestimmten Stromdichte entsprechenden Potentials ist für die elektrolytische Sauerstoffentwicklung noch weit stärker und allgemeiner verbreitet als für die Wasserstoffentwicklung. In der umstehenden Kurvenzeichnung (Fig. 91) ist der zeitliche Gang des Anodenpotentials an verschiedenen Elektroden während der Elektrolyse von 2·*n*-Kalilauge bei 15° und bei konstanter Stromdichte von 0,033 Amp./qcm dargestellt.[3]) Da man an platinierten Kathoden über ein von der Dauer der Elektrolyse unabhängiges Potential verfügt, kann man die Feststellung der Aenderungen von Anodenpotentialen sehr einfach gestalten: hält man während der Elektrolyse eines unveränderlichen Elektrolyten, wie z. B. Kalilauge, Stromstärke und Temperatur konstant, so ändert sich auch die Spannung *JW* nicht, und man braucht nur zwischen zwei platinierten Kathoden die zu untersuchenden Anoden in immer gleicher Anordnung anzubringen, dann hat man im Gange der Klemmenspannung eine vollkommene Parallele zum Gange des Anodenpotentials, und die Unterschiede der Klemmenspannung zweier Versuche zeigen die Unter-

---

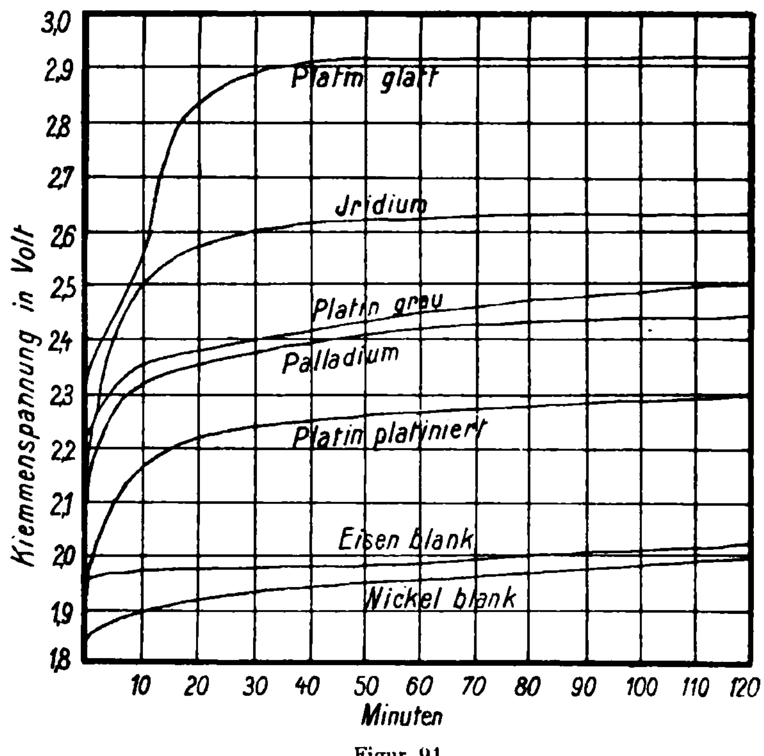
[1]) Nach Messungen von M. TRAUN aus dem Dresdener Laboratorium.

[2]) Dies ergibt sich aus den Versuchen von H. JAHN, Z. phys. Ch. **26**, 408 (1898).

[3]) F. FOERSTER und A. PIGUET, Z. Elektroch. **10**, 74 (1904); vgl. auch F. FOERSTER und E. MÜLLER, ebenda **8**, 527 (1902).

schiede in der Lage der Potentiale der benutzten Elektroden. Die Kurven obenstehender Figur zeigen den Verlauf von Klemmenspannungen, welche sich parallel den Anodenpotentialen ändern; für den Summanden *JW* kommt dabei höchstens der Betrag 0,17 Volt in Anrechnung. Die Kurven beziehen sich nur auf eine verhältnismäßig geringe Elektrolysendauer; ihr weiterer Verlauf ist bei glattem Platin, Iridium und Palladium der von horizontalen Geraden, bei Eisen und Nickel und namentlich beim platinierten Platin steigen die Kurven auch nach lange fortgesetzter Elektrolyse immer noch weiter mit schwacher Neigung an.

Dem zeitlichen Anwachsen des Potentials bei konstanter Stromstärke entspricht ein zeitliches Herabgehen der Stromstärke bei konstant gehaltenem Potential. Dies tritt, wie Figur 88 zeigte, schon vor dem Auftreten der Sauerstoffentwicklung ein, und man sieht, daß deren Einsetzen daran nichts ändert.

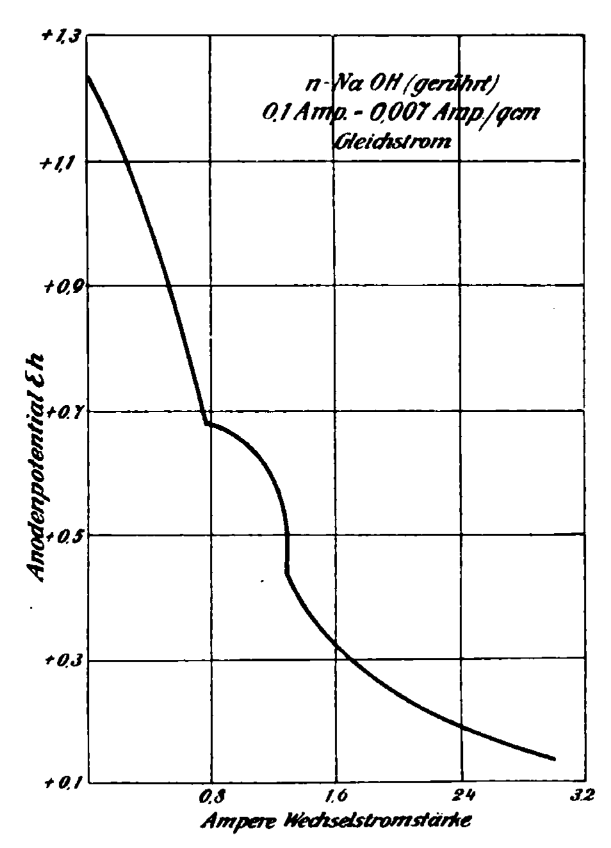


Figur 91.

Die in bestimmten Zeiten erreichten Anodenpotentiale liegen, der verschiedenen Steilheit der Stromdichtepotentialkurven der Sauerstoffentwicklung entsprechend, an den verschiedenen Anoden weit auseinander, auch dort, wo, wie bei glattem Platin und Palladium oder bei Eisen und platiniertem Platin, die zur ersten Sauerstoffentwicklung erforderlichen Potentiale sich sehr nahe nebeneinander befinden. Die letzteren sind also wieder zur Beurteilung von Vorgängen, bei denen Sauerstoff mit endlicher Stromdichte anodisch entwickelt wird, n i c h t maßgebend.

Mit dem zeitlichen Potentialanstieg bei der Sauerstoffentwicklung ist wieder eine zeitlich fortschreitende Veränderung der Anodenoberfläche verbunden. Unterbricht man z. B. in einer Zelle, in welcher an einer glatten Platinanode Sauerstoff entwickelt wird, den Strom und schaltet ihn wieder ein, so ist im allgemeinen die unmittelbar hiernach sich ergebende Spannung zwar niedriger als vor der Unterbrechung und braucht wiederum Zeit, um auf den vorher bestehenden Wert zurückzukehren, aber sie liegt wesentlich höher als an frisch aus-

geglühter Anode, und die zum Wiederanstieg erforderliche Zeit ist um so kürzer, je kürzer die Stromunterbrechung war. Auch bei Uebertragung in einen anderen Elektrolyten bleibt der einer Platinelektrode durch anodische Polarisierung erteilte Zustand ihr in beträchtlichem Maße erhalten, so daß bei weiterer Polarisierung im neuen Elektrolyten das Anodenpotential mit höheren Werten einsetzt als im frischen Zustande der Elektrode, welcher ihr z. B. durch Ausglühen oder kathodische Polarisierung bzw. Berührung mit der Lösung eines Reduktionsmittels erteilt werden kann. Auch an anderen Anodenmaterialien tritt ähnliches ein, nur ist begreiflicherweise der Spannungsabfall und -wiederanstieg um so geringer, je kleiner überhaupt die zeitliche Potentialveränderung an dem betreffenden Anodenmaterial ist. Es ist daher gerade an Sauerstoff entwickelndem glattem Platin das Potential besonders empfindlich gegen kurze Stromunterbrechungen und überhaupt in seinem Verhalten besonders stark abhängig von der Vorgeschichte der Elektrode.



Figur 92.

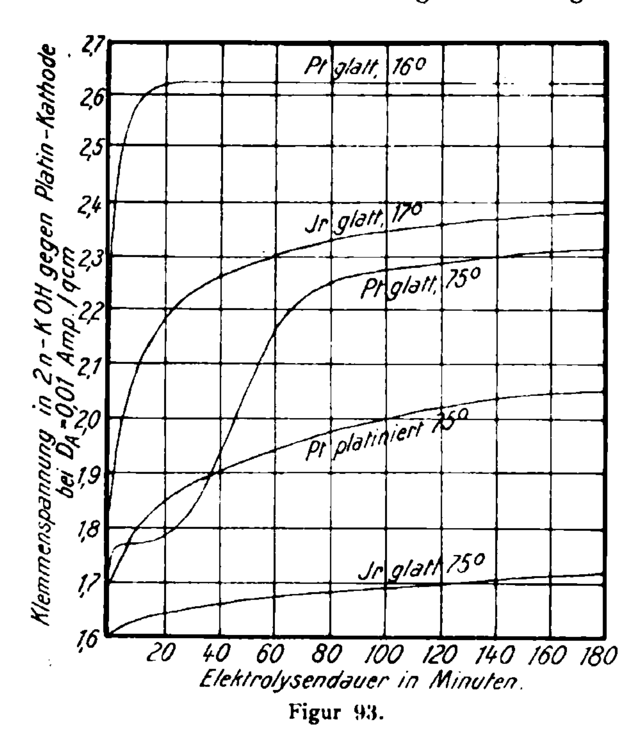
Völlig beseitigt wird der durch die Sauerstoffentwicklung hervorgerufene Potentialanstieg erst durch kathodische Polarisierung; kehrt man einen Strom häufig um, oder schickt man gleichzeitig mit Gleichstrom auch Wechselstrom, und zwar von überwiegender Stärke, durch eine Anode, so unterbleibt der starke Anstieg des Anodenpotentials, die genannte Maßnahme wirkt also depolarisierend auf die Sauerstoffentwicklung ein, was natürlich wieder am glatten Platin besonders hervortritt.[1]) Im einzelnen beobachtet man dabei an einer glatten Platinanode folgendes[2]): Wird diese bei Zimmertemperatur mit einer gleichbleibenden, nicht zu hohen Gleichstromdichte, z. B. 0,007 Amp./qcm anodisch polarisiert und zugleich Wechselstrom von steigender Dichte durch die Elektrode gesandt, so geht, wenn diese ein Mehrfaches der Gleichstromdichte erreicht hat und stetig weiter gesteigert wird, das Anodenpotential herab, und zwar in *n-NaOH* im Sinne der durch Figur 93 wiedergegebenen Kurve. Man erkennt, daß der Abfall des Anodenpotentials zwei Unstetigkeiten aufweist, die erste bei $\varepsilon_h = +0{,}69$ Volt, die zweite bei $+0{,}44$ Volt, d. h. bei Potentialen, die um 1,51 bzw. 1,26 Volt unedler liegen, als das Wasserstoffpotential im gleichen Elektrolyten. Bei sehr hoher Wechselstromdichte sinkt das Anodenpotential noch langsam weiter unter $+0{,}44$ Volt herab, während nach wie vor an der Anode reiner Sauerstoff entweicht, so daß unter diesen, durch das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode gekennzeichneten Verhältnissen,

[1]) E. BUERGIN, Dissert. Berlin 1911. H. v. WARTENBERG und E. H. ARCHIBALD, Z. Elektroch. **17**, 812 (1911); O. REITLINGER, Z. Elektroch. **20**, 261 (1914).
[2]) G. GRUBE und B. DULK, Z. Elektroch. **24**, 237 (1918).

anodische Sauerstoffentwicklung am glatten Platin sogar noch unterhalb des Potentials der reversibelen Sauerstoffentwicklung ($\varepsilon_h = +0{,}41$ Volt in *n-NaOH*) stattfindet, eine Tatsache, deren Bedeutung schon oben (S. 205) erörtert wurde.

Als Wirkung der Elektrolyse ist die zeitliche Potentialänderung bei der anodischen Sauerstoffentwicklung auch von der Stromdichte abhängig, deren Erhöhung einen stärkeren und rascheren Potentialanstieg hervorruft und in diesem Sinne wieder besonders am glatten Platin wirksam ist.

Gesteigerte Temperatur vermindert ganz allgemein die Polarisation bei anodischer Sauerstoffentwicklung. Bei mäßiger Stromdichte, 0,01 Amp./qcm oder darunter, bleibt bei 75° oder darüber auch am glatten Platin das Potential zunächst nahe den an platiniertem Platin herrschenden Beträgen, geht aber nach gewisser Zeit schnell beträchtlich in die Höhe, um nun gegenüber der platinierten Anode wieder den üblichen, größeren Abstand einzunehmen. Dieser Uebergang geht auf die dem Strombeginn unmittelbar folgende Zeit zurück, wenn die Stromdichte über, die Temperatur unter die genannte Grenze geht; besonders ausgeprägt wird er, wenn oberhalb der Temperatur von 75° durch Gegenwart eines stark sauerstoffverbrauchenden Körpers die auf die noch übrigbleibende Sauerstoffentwicklung entfallende Stromdichte besonders klein wird. Auch beim Iridium zeigt sich bei gesteigerter Temperatur die Annäherung des Potentials der glatten Anode an das der mit Iridiumschwarz überzogenen, jedoch bleibt hier diese Annäherung auch bei länger fortgesetzter Elektrolyse bestehen; die Kurven der Figur 93 erläutern diese Erscheinungen.[1])



Figur 93.

Sehr merkwürdig ist es, daß der Potentialanstieg am glatten Platin unter Umständen vom Elektrolyten abhängig ist: Der Unterschied im Anodenpotential zwischen glattem und platiniertem Platin ist in Schwefelsäure kleiner als in Natronlauge unter sonst gleichen Bedingungen. Schon ein kleiner Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zur Schwefelsäure erhöht am glatten Platin das Potential der Sauerstoffentwicklung um einige Hundertstel bis ein Zehntel Volt, je nachdem die Stromdichte nicht zu hoch und die Temperatur niedrig ist, und zwar steigt das Potential immer weiter, je mehr die Flußsäure gegenüber der Schwefelsäure vorwaltet, um für reine Fluorwasserstoffsäure den höchsten Wert anzunehmen.[2]) Aehnlich verhalten sich Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, nur mit dem Unterschiede, daß hier kleine, wenigen Hundertteilen des Säuregemisches entsprechende Zusätze jener Säuren schon zu einem Höchstwert des Potentials führen. Doch ist auch hier das Potential in reiner Salzsäure höher als in der äquivalenten Schwefelsäurelösung, sofern nur durch

[1]) P. Staehelin, Dissert. Zürich 1908; Z. phys. Ch. **69**, 259 u. ff.
[2]) E. Mueller, Z. Elektroch. **10**, 780 (1904).

genügende Stromdichte und hinreichend geringe Konzentration der Salzsäure für reichliche Sauerstoffentwicklung an der Anode gesorgt ist; 0,057 Amp./qcm genügt hierfür z. B. in 1-n-HCl.[1]) Sehr wechselnd wirkt Salpetersäure; in 1-n-Säuremischung erhöht sie stets das Potential, in 10-n-Säure aber nur bei kleinem Zusatz, während dann eine größere Zugabe von Salpetersäure das Anodenpotential stark erniedrigt, und zwar in solchem Maße, daß zwischen 10-n-H_2SO_4 und 10-n-HNO_3 für $D_A = 0{,}05$ bis 0,5 Amp./qcm und 12° das Potential der Sauerstoffentwicklung einen Abfall um 0,28 bis 0,65 Volt zeigt.[2]) Auch in $NaOH$ erhöht Gegenwart von NO_3' das Anodenpotential, so daß auch Ammoniak ein gleiches tut, da es hier anodisch zu Nitrat oxydiert wird.[3])

Sehr wichtig ist auch das Verhalten, welches Anoden aus Platin oder Iridium nach Stromunterbrechung zeigen, wenn man an ihnen Sauerstoff entwickelt hat. Dann beobachtet man, daß das von der Anode erreichte hohe Potential nicht etwa plötzlich, sondern mehr oder weniger langsam und ganz stetig von ihr wieder verlassen wird. Läßt man dies in einer Sauerstoffatmosphäre in reinem Elektrolyten geschehen, so erreicht das Potential schließlich etwa den gleichen Wert, wie ihn Sauerstoff freiwillig der betreffenden Elektrode erteilen würde.[4]) Diese Tatsache war für uns schon von großer Wichtigkeit für die Beurteilung des elektromotorischen Verhaltens des Sauerstoffgases (S. 204). Die Zeit des Abfallens des Potentials beläuft sich am platinierten Platin auf Wochen, am Iridiumschwarz auf etwa einen Tag, am glatten Platin meist nur auf Minuten. Anfangs zeigt sich dabei stets noch ein Entweichen von Sauerstoff. Die hierbei zu beobachtenden Anfangsspannungen liegen um so höher, je stärker und länger und bei je niederer Temperatur die Anode polarisiert wurde; an platinierter Anode können z. B. Potentiale von etwa 1,8 Volt gegen die Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten gemessen werden, die aber sehr schnell abfallen. Immerhin kann man anodisch polarisiertes, platiniertes Platin nach Stromunterbrechung in einen frischen Elektrolyten übertragen, ohne daß man hier bei raschem Arbeiten sein Potential, z. B. in 2-n-H_2SO_4, unter +1,5 Volt findet.

b) Theoretische Erörterung der Erscheinungen bei der anodischen Sauerstoffentwicklung.

Wie der kathodischen Wasserstoffentwicklung werden auch der anodischen Sauerstoffentwicklung Hemmungen physikalischer Natur entgegenstehen durch Adsorptions- und Kapillarkräfte, welche den Sauerstoff zwischen Elektrode und Elektrolyt festzuhalten suchen und durch einen gewissen Spannungsaufwand überwunden werden müssen. Da aber die Sauerstoffentwicklung schon an platinierten Anoden, deren große Oberflächenentwicklung zumal die letzteren Kräfte sicher sehr klein macht, sehr beträchtliche Polarisation aufweist, so ergibt sich, daß deren Zurückführung auf rein physikalische Kräfte nicht zulässig ist. Die anodische Polarisation bei der Sauerstoffentwicklung hat vielmehr am platinierten Platin wie an den anderen, im wesentlichen sich ähnlich verhaltenden Anoden in erster Linie ihren Grund in chemi-

---

[1]) E. Mueller und A. Scheeller, Z. anorg. Ch. **48**, 112 (1905).
[2]) G. Schellhaass, Z. Elektroch. **14**, 121 (1908).
[3]) E. Mueller und F. Spitzer, Z. Elektroch. **11**, 920 (1905).
[4]) E. Bose, Z. phys. Ch. **34**, 738 (1901) und **38**, 1 (1901); F. Foerster und E. Mueller, Z. Elektroch. **8**, 527 (1902); F. Foerster nach Versuchen von P. Staehelin, Z. phys. Ch. **69**, 236 (1909); R. Lorenz und E. Lauer, Z. Elektroch. **15**, 206 (1909); G. Grube, Z. Elektroch. **16**, 625 (1910); K. Bennewitz, Z. phys. Ch. **72**, 218 (1910).

schen Aenderungen in der Elektrodenoberfläche.[1]) Zu diesen kann unter geeigneten Umständen, wie vielleicht am glatten Platin, ein durch die mechanischen Oberflächenanziehungen veranlaßter Spannungsaufwand in einem nicht mehr zu vernachlässigenden, uns aber heute noch unbekannten Betrage hinzutreten.

Die bei der anodischen Sauerstoffentwicklung eintretenden chemischen Aenderungen in der Elektrodenoberfläche können nur auf der Entstehung von Oxyden unter dem Einfluß des elektrolytisch zur Abscheidung gelangenden Sauerstoffs beruhen. Zu dessen Lieferung sind in den beiden für die Untersuchung der Sauerstoffpolarisation wesentlich benutzten Elektrolyten, Alkalilauge und Schwefelsäure, die Anionen O'', OH', SO_4'' und HSO_4' befähigt. Da die Polarisationserscheinungen in alkalischen und schwefelsauren Lösungen wesentlich übereinstimmen, so kommen für die Sauerstoffbeladung in erster Linie die beiden gemeinsamen Ionen O'' und OH' in Betracht. Sie stehen miteinander in dem Gleichgewicht

$$O'' + H_2O \rightleftarrows 2\,OH'$$

und können beide Sauerstoff liefern:

$$O'' + 2\oplus \rightarrow O$$
$$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow 2\,OH \rightarrow O + H_2O.$$

Solange man zu der Annahme berechtigt ist, daß jenes Gleichgewicht sich sehr schnell einstellt, wenn es gestört ist, bleibt es belanglos, ob man dem einen oder dem anderen Entladungsvorgange oder beiden die anodische Sauerstoffentwicklung zuschreibt.[2]) Da im Gleichgewicht die OH' stark überwiegen, soll der Einfachheit wegen im folgenden ihre Entladung als die Quelle der Sauerstoffbeladung der Anode angesehen werden. Wie weit in saurer Lösung die Mitwirkung von Säureanionen in Betracht zu ziehen ist, werden wir später sehen; am Ergebnis des primären anodischen Entladungsvorganges, der Abscheidung von Sauerstoffatomen auf der Elektrode, würde dadurch nichts geändert.

Soll die Sauerstoffpolarisation in derselben Weise durch chemische Vorgänge gedeutet werden wie die des Wasserstoffes, so ist wiederum anzunehmen, daß der unmittelbare Uebergang der auf der Elektrode entladenen Sauerstoffatome in gasförmigen, molekularen Sauerstoff: $2\,O \rightarrow O_2$ mit beschränkter, jedenfalls geringerer Geschwindigkeit verläuft als die ist, mit der die Sauerstoffatome auf das Anodenmaterial wirken und von diesem als Sauerstoffgas wieder abgeschieden werden. Die dabei sich bildenden Sauerstoffverbindungen müssen, nach der stetigen Veränderlichkeit der Sauerstoffpolarisation, wieder in der Elektrodenoberfläche in wechselnder Konzentration, etwa als feste Lösung oder als Adsorptionsverbindung, auftreten, wie wir es für die die elektromotorische Tätigkeit des Sauerstoffs am Platin oder Iridium vermittelnden Sauerstoffverbindungen schon annehmen

---

[1]) F. Haber, Z. anorg. Ch. **51**, 356 (1906); R. Lorenz und H. Hauser, Z. anorg. Ch. **51**, 81 (1906); R. Lorenz, Z. Elektroch. **14**, 781 (1908); E. Bose, Z. Elektroch. **15**, 11 (1909); F. Foerster, Z. phys. Ch. **69**, 236 (1909). — Man hat früher (vgl. z. B. Z. Elektroch. **8**, 539 und 540 [1902]) geglaubt, daß durch die hohe „Ueberspannung" des Sauerstoffs unbeständige Verbindungen von hohem Oxydationsvermögen im Elektrolyten entstehen und durch hohes Oxydationspotential die Polarisation an sauerstoffentwickelnden Anoden veranlassen. Die Tatsache aber, daß einerseits eine nichtpolarisierte Elektrode in einem bei diesem Prozeß benutzten Elektrolyten keineswegs ein besonders stark positives Potential annimmt, und andererseits eine polarisierte Elektrode auch in frischer Lösung ihr hohes Potential zeigt, widerlegt diese Ansicht zweifelsfrei.

[2]) Die früher gehegte Ansicht (Z. Elektroch. **4**, 398 u. ff. [1897]), daß die Entladung der O'' den ersten schwachen Potentialanstieg an Platinanoden, in 1-n-H-Lösung bei + 1,08 Volt, die der OH' den kräftigen Anstieg bei + 1,68 Volt veranlasse, schließt eine rasche Einstellung des Gleichgewichts $O'' + H_2O \rightleftarrows 2\,OH'$ aus. Da sie zudem mit manchen inzwischen über die Sauerstoffpolarisation gemachten Erfahrungen nicht im Einklange steht, ist sie jetzt verlassen; vgl. K. Bennewitz, Z. phys. Ch. **72**, 217 u. ff. (1910).

mußten (S. 204). Diese Verbindungen hätten hier als Vermittler der Sauerstoffentwicklung zu dienen, sie müssen also auch Sauerstoffgas freiwillig entwickeln können. Aber nur dadurch, daß sie dies mit beschränkter Geschwindigkeit tun, können sie den abgeschiedenen Sauerstoff in der Elektrode ansammeln. Indem ihre Konzentration in der Elektrodenoberfläche steigt, wird auch die Konzentration der mit ihnen sicherlich im Gleichgewicht verbleibenden Sauerstoffatome, so klein sie sein mag, sich vermehren und damit im Sinne der Formel

$$\varepsilon = + \frac{0{,}0002\ T}{2} \log \frac{k_0 \mathfrak{C}_0}{(c_{OH'})^2}$$

das Potential positiver machen, wobei wieder mit $\mathfrak{C}_0$ eine veränderliche Sauerstoffkonzentration in der Elektrodenoberfläche bezeichnet sei, die weit größer als die dem Gleichgewichtspotential des Sauerstoffs entsprechende Wert C_0 gedacht ist. Es soll also $\mathfrak{C}_0$ die erhöhte freie Energie des in den Primäroxyden in der Elektrodenoberfläche vorliegenden Sauerstoffs zum Ausdruck bringen, die — allgemein gesprochen — die starke Polarisierbarkeit nicht umkehrbarer Sauerstoffelektroden bedingt. In einem von der Art des Oxyds, also auch des Elektrodenmaterials bestimmten Maße wird es sich in der Elektrodenoberfläche anreichern. Mit seiner Konzentration aber steigt auch die Geschwindigkeit, mit der es Sauerstoffmolekeln abscheiden kann. So tritt allmählich, nicht plötzlich, mit steigendem Anodenpotential Entwicklung von Sauerstoffbläschen ein. Ihre Grenze findet eine solche Anreicherung des unbeständigen Oxydes in der Elektrodenoberfläche, also $\mathfrak{C}_0$, immer dann, wenn seine Zersetzung zu gasförmigem Sauerstoff die gleiche Geschwindigkeit erlangt hat, wie seine Bildung aus den vom Strome abgeschiedenen Sauerstoffatomen. Wir haben uns also in den sauerstoffentwickelnden Elektroden wieder stationäre Zustände vorzustellen, in denen unbeständige Verbindungen in wechselnder Konzentration auftreten. In dieser Ueberlegung kann man für die Beobachtungen über den Eintritt der Sauerstoffentwicklung, über die sie begleitende starke Polarisation und deren zeitliche Aenderungen, zunächst im allgemeinen wenigstens, eine Begründung finden. Es wird nun darauf ankommen zu untersuchen, ob wir über Tatsachen verfügen, die eine Annahme von Oxyden des bezeichneten Verhaltens rechtfertigen können.

Oxyde dieser Art sind in der Tat bekannt. Wird Kupfer in starker Natronlauge anodisch polarisiert,[1]) so zeigt es nur eine geringe Neigung, Ionen in Lösung zu senden. Das geschieht anfangs bei kleiner Stromdichte. Das dabei im Elektrolyten entstehende Kupferhydroxyd überzieht aber bald die Anode, während ihre Löslichkeit herabgeht und der Stromstärke bald nicht mehr genügt, so daß es zur OH'-Entladung kommt. Zeigt der Anstieg des Anodenpotentials dies an, so bemerkt man, zumal bei niederer Temperatur und in starker Natronlauge, daß das Kupferhydroxyd auf der Anode, während reichliche Sauerstoffentwicklung eintritt, eine gelbe Farbe annimmt, und dann während der ganzen weiteren Dauer der anodischen Sauerstoffentwicklung beibehält. Sie rührt her von Kupfersuperoxyd, das mindestens den der Formel Cu_2O_3, vielleicht sogar CuO_2, entsprechenden Sauerstoffgehalt besitzt. Reißen Teile des Beschlags während der Elektrolyse ab, so sieht man, daß sie unter Gasentwicklung ihre gelbe Farbe verlieren und in Kupferhydroxyd sich verwandeln; das Superoxyd wird also auch an der Anode dauernd Sauerstoffgas abgeben und in das Hydroxyd zurückkehren. Die mit dem Superoxyd überzogene Anode zeigt z. B. in 14-n-$NaOH$ und bei 14° während des Stromdurchgangs für 0,005 Amp./qcm das Potential ε_h = etwa +1,1 Volt, welches unmittelbar nach Stromunterbrechung etwa auf

---

[1]) E. MUELLER, Z. Elektroch. **13**, 133 (1907); Z. anorg. Ch. **54**, 417 (1907); E. MUELLER und F. SPITZER, Z. Elektroch. **13**, 25 (1907); vgl. auch K. A. HOFMANN, Ber. d. D. Chem. Ges. **51**, 1334 (1918); K. A. HOFMANN u. B. WURTHMANN, ebenda **52**, 1185 (1919).

+0,65 Volt und von da ab stetig weiter abfällt, bis etwa +0,3 Volt, um dann rasch auf das Potential des Kupfers gegen Kupferhydroxyd überzugehen; gleichzeitig wechselt auch die Farbe des Superoxyds zu der des Cuprihydroxyds. Das gleiche Superoxyd entsteht auch aus Kupferhydroxyd wie aus Kupfer durch Natriumhypochloritlösung, ja selbst durch freien Sauerstoff bei Gegenwart von Alkalilauge. Dabei zerfällt es immer wieder unter Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs. Es vermittelt daher die Abgabe freien Sauerstoffs aus Hypochlorit, die ohne solchen Katalysator äußerst träge verläuft. In gleicher Weise werden an Kupferhydroxyd elektrolytisch abgeschiedene Sauerstoffatome nach vorübergehender Bindung im Superoxyd ihren Ausweg zur Entwicklung von Sauerstoffgasmolekeln finden; bevor dies geschieht, kann sich das Superoxyd, wie sein stetig erfolgender Potentialabfall lehrt, in dem Maße im Kupferhydroxyd anreichern, daß seine durch die Stromdichte bestimmte Bildungsgeschwindigkeit der durch die Versuchsbedingungen (Temperatur und Alkalikonzentration) bedingten Zerfallsgeschwindigkeit gleich wird. Die die Kupferanode eng anschließend, in leitender Verbindung, überziehende Schicht von Kupferhydroxyd ist es also, welche das die Sauerstoffentwicklung vermittelnde Kupfersuperoxyd zu einem homogenen System aufnimmt und dadurch die je nach den Arbeitsbedingungen stetig wechselnden stationären Zustände an der Anodenoberfläche schafft, die wir an einer sauerstoffentwickelnden Elektrode anzunehmen haben. Der Fall liegt beim Kupfer dadurch besonders übersichtlich, weil die Aufeinanderfolge der einzelnen, die Sauerstoffentwicklung vorbereitenden Stufen in der Oberflächenveränderung einer Kupferanode sich genügend langsam vollzieht und an den auftretenden Farbenänderungen sich leicht verfolgen läßt.

Auch für das Nickel[1]) kennen wir das Nickeldioxyd NiO_2, welches, aus Nickelhydroxydul durch alkalische Hypochlorit- oder Hypobromitlösung entstehend, nur bei niederer Temperatur eine gewisse Haltbarkeit aufweist, da es eine große Neigung besitzt, unter Abgabe von gasförmigem Sauerstoff in Nickelsesquioxyd, Ni_2O_3, überzugehen. Ferner nimmt eine aus $Ni(OH)_2$ unter Benutzung von Graphit als Leitmaterial gepreßte Elektrode, wie wir sie beim Eisennickelsuperoxydsammler (S. 270) kennen lernten, und wie dort auch schon erwähnt wurde, bei anodischer Polarisierung in Natronlauge einen erheblich höheren Sauerstoffgehalt auf als dem Oxyd Ni_2O_3 entspräche, und gibt nach Stromunterbrechung diesen Mehrgehalt als Sauerstoffgas ab, während ihr Potential von einem dem der polarisierten Elektrode naheliegenden Werte stetig auf den des Oxydes Ni_2O_3 herabgeht. Da auch letzteres bei anodischer Polarisierung wieder zu NiO_2 zurückkehrt, darf man sicherlich den Vorgang bei anodischer Polarisierung einer Nickelhydroxydulelektrode folgendermaßen auffassen: Durch elektrolytisch entladenen Sauerstoff wird $Ni(OH)_2$ zu NiO_2 oxydiert, das mit ihm ein homogenes System bildet. Wenn die Konzentration des NiO_2 so groß geworden ist, daß es mit der gleichen Geschwindigkeit Sauerstoff entwickelt, wie er vom Strome abgeschieden wird, findet an der Elektrode nur noch Sauerstoffentwicklung statt, während in der Elektrode allmählich Ni_2O_3 bzw. ein Hydrat von ihm an Stelle von $Ni(OH)_2$ tritt, sowohl in bezug auf die Aufnahme elektrolytisch abgeschiedener Sauerstoffatome als in bezug auf die Fähigkeit, das entstehende NiO_2 homogen zu lösen. An diesem Falle wurde zuerst beobachtet, daß tatsächlich höhere Oxyde, die unmittelbare Einwirkungsprodukte von Sauerstoffatomen sind (Primäroxyde), mit niederen Oxyden homogene, sauerstoffentwickelnde Systeme stetig wechselnder Zusammensetzung bilden können.

Nickel löst sich nun bei anodischer Polarisierung in Natronlauge zwar so wenig, daß man es als Anode im Knallgascoulometer wenigstens bei etwas höherer Stromdichte unbedenklich gebrauchen kann, immerhin aber genügend,

---

[1]) F. Foerster, Z. Elektroch. **13**, 414 (1907).

um bald früher, bald später an seiner Oberfläche einen braunen Anflug von höheren Nickeloxyden aufzuweisen. Es wird also zweifellos bei anodischer Polarisierung an seiner Oberfläche Nickelhydroxydul bilden, welches dann in der geschilderten Weise den Uebergang des anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs in die Sauerstoffmolekeln vermitteln wird. Man könnte zweifeln, ob eine sehr dünne Oxydschicht die große Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung geben könnte, die an glatter Elektrode bei hoher Stromdichte erforderlich ist. Für eine mäßige Stromdichte von 0,01 Amp./qcm hat sich gezeigt, daß die Potentiale der Sauerstoffentwicklung an einem anfangs blanken Nickelblech und einer aus Nickelsuperoxyd bestehenden Anode für 16° wie für 75° einander so nahe liegen,[1]) daß für diese Stromdichte solcher Zweifel nicht als berechtigt erscheint. Da aber eine Nickelsuperoxydelektrode dabei nur zum kleineren Teil in das Dioxyd sich wandelt, sind für höhere Stromdichten, also auch positivere Potentiale, noch weit konzentriertere Lösungen von NiO_2 mit entsprechend vermehrter Zerfallsgeschwindigkeit sehr wohl denkbar.

Ein dem Nickeldioxyd in jeder Beziehung ähnliches Oxyd gibt auch Kobalt; es kann kaum ein Zweifel bestehen, daß dieses wieder die Sauerstoffentwicklung an Kobaltanoden vermittelt, zumal an ihnen, die sich verhältnismäßig leicht mit einer braunen Oxydschicht überziehen,[2]) das Potential der Sauerstoffentwicklung dem sehr nahe liegt, welches sie an mit Kobaltoxyd überzogenem Platin zeigt.[3]) Da auch Ferroverbindungen bei der Oxydation primär sehr zersetzliche Produkte geben können,[4]) welche auf 1 *Fe* mehr Sauerstoff als die Ferriverbindungen enthalten, andererseits ein Ueberzug von Ferrioxyd auf Platinblech für die anodische Sauerstoffentwicklung aus Natronlauge das Potential auf Beträge bringt,[3]) wie sie etwa an Eisenanoden auftreten, wird man vermuten dürfen, daß auch an ihnen die Sauerstoffentwicklung auf ähnlichem Wege wie an Kupfer, Nickel oder Kobalt verläuft, nur mit dem Unterschiede, das wohl das leicht zersetzliche Oxyd schon bei kleiner Konzentration mit großer Geschwindigkeit Sauerstoff abgibt.

Anoden aus den eben genannten Metallen, an denen in alkalischer Lösung Sauerstoff entwickelt wird, dürfen wir als Superoxydanoden ansprechen. In saurer Lösung bildet Blei, wie wir aus dem Verhalten des Bleisammlers wissen, Bleisuperoxydanoden, an denen der Strom z. B. in Schwefelsäure, Sauerstoff entwickelt bei Potentialen, die um einige Zehntel Volt über dem Gleichgewichtspotential des Bleisuperoxyds liegen.[5]) Inwieweit diese, zeitlich allerdings deutlich aber doch nur wenig ansteigenden Mehrbeträge an Spannung auf ähnliche Gründe, wie in den vorerwähnten Fällen beruhen oder von anderer Art sind, ist noch nicht untersucht.

Besondere Erörterung verdienen die sehr eingehend erforschten Erscheinungen bei der Sauerstoffentwicklung an Platinanoden, zumal an platinierten Anoden. Auch für das Platin kennen wir ein anodisch entstehendes, bisher auch nur auf diesem Wege dargestelltes Oxyd, das freiwillig Sauerstoff entwickelt. Wie L. Woehler[6]) zuerst beobachtet hat, scheidet der Strom aus der kalten, alkalischen Lösung von $Pt(OH)_4$ auf der Anode eine Alkaliverbindung des Oxydes PtO_3 ab; aus dieser kann das freie Oxyd durch schwache Säuren in Freiheit gesetzt werden. Es ist schon unter Wasser sehr zur Entwicklung von Sauerstoff geneigt; sie verlangsamt sich mit der Zeit, wahrscheinlich weil zwischen

---

[1]) P. Staehelin, Dissert. Zürich 1908, S. 34 u. 35; s. auch Z. phys. Ch. **69**, 241 (1909); E. Mueller und F. Spitzer, Z. anorg. Ch. **50**, 349 (1906).
[2]) Vgl. C. Tubandt, Z. anorg. Ch. **45**, 368 (1905).
[3]) E. Mueller und F. Spitzer a. a. O.
[4]) W. Manchot, Z. anorg. Ch. **27**, 420 (1901).
[5]) Vgl. E. Mueller, Z. Elektroch. **10**, 59 u. ff. (1904) und oben Fig. 61.
[6]) Z. Elektroch. **15**, 769 (1909).

dem verbleibenden PtO_3 und seinem Zersetzungsprodukt PtO_2, $2 H_2O$ bzw. dem metallischen Platin, wie oben (S. 204) schon erläutert, homogene Systeme (wohl Adsorptionsgleichgewichte)[1]) entstehen, in denen der Sauerstoffdruck von PtO_3 mit seiner Konzentration abnimmt. Dementsprechend geht, wie G. GRUBE feststellte,[2]) das Eigenpotential eines mit diesem Oxyd bedeckten Platinbleches in 2-n-H_2SO_4 stetig und immer langsamer auf weniger positive Werte herab, während es anfangs lebhafter, bald immer schwächer Sauerstoff abgibt. Das an solcher Elektrode kurz nach ihrem Eintauchen in die Schwefelsäure gemessene Potential betrug hier +1,5 Volt, d. h. etwa ebensoviel, wie das einer anodisch stark mit Sauerstoff beladenen platinierten Anode nach Uebertragen in 2-n-H_2SO_4. Auch der zeitliche Abfall des Potentials stimmt in seinem Verlaufe in beiden Fällen so nahe überein, daß man nur berechtigt ist, jedenfalls die an platiniertem Platin von +1,5 Volt abwärts gemessenen Potentiale der elektromotorischen Betätigung von PtO_3 bzw. von seinen „Lösungen" in PtO_2 oder Pt zuzuschreiben. Es werden aber, wie wir sahen, am Platin noch weit höhere, +2,0 Volt erreichende Polarisationen bei der anodischen Sauerstoffentwicklung beobachtet. Will man auch diese auf das Oxyd PtO_3 zurückführen, so müßte man annehmen, daß — wenigstens in den äußersten Grenzschichten einer mit diesem Oxyd beladenen Elektrode — in der von seiner Erzeugung bis zum Beginn der Messung des Potentials verstrichenen Zeit seine Konzentration sich schon sehr weit unter die während der anodischen Beladung in ihm herrschende herabgemindert hat. Angesichts der unter mannigfachen Umständen immer wieder beobachteten Lage von +1,5 Volt für das Potential der mit PtO_3 beladenen Elektroden, ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß diese Annahme zutrifft. Es erscheint vielmehr durchaus als möglich, daß ein noch sauerstoffreicheres und noch zersetzlicheres Platinoxyd von sehr hoher freier Energie, etwa ein den Oxyden RuO_4 oder OsO_4 entsprechendes, die Sauerstoffentwicklung am Platin bei den höheren Anodenpotentialen vermittelt, dafern es zum Unterschiede von jenen Oxyden in Wasser nicht löslich ist.[3]) Die Annahme eines solchen höheren und gegenüber PtO_3 noch zersetzlicheren Oxydes findet eine sehr wertvolle Stütze in den oben erwähnten Beobachtungen (Fig. 92) über das Verhalten Sauerstoff entwickelnder glatter Platinanoden gegen die depolarisierende Wirkung von Wechselstrom. Es ist zu erwarten, daß diese gegenüber einem besonders unbeständigen Oxyde, wie etwa PtO_4, sich stärker geltend macht, als gegenüber einem weniger unbeständigen, wie PtO_3. In der Tat hat sich gezeigt, daß mit zunehmender Stärke des Wechselstromes die von ihm auf die zwischen +2,0 und 1,5 Volt liegenden Potentiale einer Sauerstoff entwickelnden Platinanode ausgeübte depolarisierende Wirkung sehr rasch fortschreitet und bei genügend kleiner Gleichstromdichte, gerade bei +1,5 Volt eine ausgesprochene Verlangsamung erfährt. Man ist also wohl berechtigt, für die Polarisation über 1,5 Volt ein noch unbeständigeres, rascher zersetzbares Primäroxyd als PtO_3, also vermutlich ein noch sauerstoffreicheres, verantwortlich zu machen, welches im übrigen, zumal in bezug auf seine Fähigkeit, mit Platin oder Platinoxyden einphasige Gebilde von veränderlicher Konzentration zu geben, mit jenem Oxyde übereinstimmt. Die Sauerstoffentwicklung an platiniertem Platin und die dabei hervortretenden hohen Anodenpotentiale sind nach dieser Auffassung also vor allem auf die Entstehung von immer steigenden Konzentrationen des freiwillig Sauerstoffgas abgebenden und damit die Sauerstoffentwicklung vermittelnden

[1]) L. WOEHLER und W. FREY, Z. Elektroch. **15**, 129 (1909); L. WOEHLER, Z. Elektroch. **15**, 773 (1909); Z. phys. Ch. **62**, 670 (1908); G. GRUBE, Z. Elektroch. **16**, 627 (1910).

[2]) a. a. O. S. 625.

[3]) Diese Einschränkung wird dadurch besonders nahegelegt, daß ein Ueberzug von Osmiumschwarz auf einer Platinelektrode nicht haltbar ist, sondern schon bei kurzer Polarisierung sich ganz ablöst, vielleicht infolge Entstehens von OsO_4.

Oxydes PtO_3, bzw. eines noch höheren Oxydes, zurückzuführen; das Gemisch dieser Oxyde sei im folgenden als PtO_x bezeichnet.

Während die unbeständigen Oxyde von Kupfer oder Nickel, welchen wir bei der anodischen Sauerstoffentwicklung die gleiche Rolle wie dem PtO_x am platinierten Platin zuschrieben, aus den von jenen Anodenmetallen auch bei anodischer Polarisierung in Alkalilauge stets ausgesandten kleinen Hydroxydmengen entstehen, ist beim Platin die Neigung zur Aussendung von Platinionen und die dadurch gegebene Möglichkeit zur Bildung von Hydroxyden so klein, daß eine Mitwirkung von im Beginne der Stromwirkung entstehenden niederen Hydroxyden für das Zustandekommen des PtO_x unwahrscheinlich ist.[1])

Wahrscheinlicher ist es, daß die am Platin vom Strome entladenen Sauerstoffatome sich zunächst in diesem lösen und hier mit dem Platin unmittelbar PtO_x bilden, das sich in der Platinoberfläche anreichert. Hier kann dieses nach zwei Seiten reagieren: In größerer Konzentration gibt es mit beträchtlicher Geschwindigkeit $2\,PtO_x \rightarrow 2\,PtO_2 + (x-2)O_2$; daneben, und bei kleiner Konzentration vorwiegend, ist ein Vorgang wie $PtO_x + (\frac{x}{2}-1)Pt \rightarrow \frac{x}{2}PtO_2$ möglich. Da PtO_2 auch in saurer Lösung sich anodisch gut zu PtO_3 oxydieren läßt[2]), so wird im weiteren Verlaufe der Elektrolyse PtO_2 am platinierten Platin in saurer und alkalischer Lösung für die Aufnahme des Sauerstoffs eine ähnliche Rolle spielen wie das Cuprihydroxyd am Kupfer, oder das Nickelihydroxyd am Nickel.

Zwischen jenem und diesen Fällen besteht aber, wie die Beobachtungen lehren, ein wichtiger Unterschied: Das Potential Sauerstoff entwickelnder Kupfer- oder Nickelanoden ist zeitlich sehr wenig, das an platinierten Anoden sehr bedeutend veränderlich. Wir sind nun schon bei Besprechung der elektromotorischen Betätigung des freien Sauerstoffs an platinierten Elektroden zu der Vorstellung gelangt, daß die Löslichkeit des diese Betätigung vermittelnden unbeständigen Primäroxydes im Platin durch das Ueberhandnehmen seines Zersetzungsproduktes, des Platinoxydes, herabgedrückt wird. Dieses Primäroxyd ist nun, wie früher (S. 206) schon gesagt, nichts anderes als PtO_3 bzw. PtO_x. Es wird also auch seine mit gleichbleibender Stromdichte sich vollziehende anodische Entstehung ein immer höheres Potential verlangen, wenn durch die fortschreitende Entstehung von PtO_2 die platinierte Anode ein immer geringeres Aufnahmevermögen für die Primäroxydes im Platin durch das Ueberhandnehmen seines Zersetzungsproduktes, Menge entstanden ist, nunmehr allein die Aufnahme von O übernehmen und sich immer sofort durch Wiederabgabe von O_2 zurückbilden, so könnte eine solche Veränderung der Elektrode allerdings nicht hervortreten. Denkt man sich aber, im Sinne unserer für die erste Entstehung des Primäroxydes gemachten Annahme, daß auch weiter das Platin selbst Sauerstoffatome aufnimmt, so muß der Gehalt an PtO_2 in der Elektrode steigen und damit ihre Aufnahmefähigkeit für neues Primäroxyd abnehmen, d. h. die gleiche an diesem Oxyd sich bildende Menge muß eine dem Sättigungszustand der Elektrode näher liegende Konzentration ergeben, als im frischen Zustande. Diese Vorstellung ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß PtO_2 für PtO_x geringere Aufnahmefähigkeit hat als reines Platinmohr. Da aber jenes immerhin große Mengen des vom Strom entladenen Sauerstoffes aufnehmen und schnell wieder abgeben kann, wird die vom Platin neu gebundene Menge Sauerstoff immer kleiner, der Potentialanstieg immer langsamer werden, je weiter die Elektrolyse fortschreitet, je mehr PtO_2 in der Elektrodenoberfläche sich ansammelt. Die anodische Sauerstoffentwicklung schafft

[1]) Der Umstand, daß Platin z. B. auch in verdünnte Schwefelsäure keine merklichen Mengen von Platinionen aussendet, brauchte nicht in diesem Sinne zu sprechen, da die Hydrolyse von Platinsulfat sehr weitgehend sein könnte; in starker Schwefelsäure entsteht in der Tat etwas Platinsulfat.

[2]) G. Grube, Z. Elektroch. **15**, 628 (1910).

sich selbst, in dem Maße wie sie fortschreitet, diese Hemmungen; in deren dauernder Wiederbeseitigung, gewissermaßen in der Wiederannäherung des Platins an seinen natürlichen oxydfreien Zustand, ist vor allem die depolarisierende Wirkung des Wechselstromes zu suchen.

Die Vorstellung, daß das fein verteilte Platinmohr unmittelbar die elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffatome aufzunehmen und dadurch ein homogenes System mit den Primäroxyden zu bilden vermag, bringt also die eigenartigen zeitlichen Veränderungen der mit platiniertem Platin hergestellten Sauerstoffelektrode wie die einer anodisch polarisierten Elektrode vor und während der Sauerstoffentwicklung unter den gleichen Gesichtspunkt, von dem aus wir schon die zeitliche Veränderlichkeit der Wasserstoffpolarisation betrachteten. Aus dieser Auffassung darf auch nicht etwa ein grundsätzlicher Unterschied über die Art der Sauerstoffentwicklung z. B. an einer Nickelanode und an einer platinierten Anode hergeleitet werden. Denn für das Nickel und ähnliche Metalle wurde es ja früher bei Erörterung des passiven Zustandes ebenfalls als wahrscheinlich bezeichnet, daß es kleine Mengen Sauerstoff aufnehmen und in Gestalt von Primäroxyden gelöst halten könne, und daß hierauf der passive Zustand beruht. Für die Erörterung der anodischen Sauerstoffentwicklung am Nickel setzten wir seinen passiven Zustand voraus; wenn wir im übrigen hier für den ganzen Gang der Sauerstoffentwicklung eine besondere Rücksichtnahme auf das Elektrodenmetall entbehren durften, so besagt das nur, daß jene ersten Sauerstoffbeladungen des Metalles hier im weiteren Verlaufe des Vorganges vermutlich keine erheblichen Aenderungen erfahren; nur in letzteren liegt die Besonderheit des platinierten Platins.

A m g l a t t e n P l a t i n könnte die anodische Sauerstoffentwicklung wesentlich auf dem gleichen oder einem ähnlichen Wege verlaufen wie am platinierten Platin; man wird dann erwarten, daß die viel geringere Oberflächenentwicklung des glatten Platins eine viel raschere und weitergehende Sättigung des kleinen zur Aufnahme von Sauerstoff bzw. Primäroxyd verfügbaren Volumens an der Platinoberfläche veranlaßt, als sie an platinierter Anode auftreten kann. Das entspricht auch nur den Beobachtungen. Ob es nur eine sehr hohe Konzentration zumal des sauerstoffreicheren Primäroxydes ist, welche aus der Oberfläche einer glatten Platinanode mit der gleichen Geschwindigkeit Sauerstoffgas abgibt, wie der Strom Sauerstoffatome entlädt, muß dabei eine offene Frage bleiben. Immerhin erweckt der große Abstand der Potentiale, bei denen am platinierten und am glatten Platin Sauerstoff sich entwickelt, manche Bedenken gegen diese Ansicht. Zweifellos lehrt freilich die zumal bei höherer Temperatur hervortretende zeitliche Ausbildung des großen Potentialabstandes, sowie die Möglichkeit, ihn durch Mitwirkung von Wechselstrom abzuschwächen und schließlich aufzuheben, daß auch am glatten Platin die Sauerstoffentwicklung selbst sich die starken Hemmungen schafft, welche ihren hohen Spannungsbedarf verursachen, dieser also durch die Trägheit, mit der Platin nach Beladung mit Platinoxyden, größere Sauerstoffmengen aufnehmen und wieder abgeben kann, wenigstens großenteils veranlaßt ist.

Ob noch andere Momente als eine starke Anhäufung unbeständiger Sauerstoffverbindungen von hoher freier Energie in der Oberfläche glatter Platinanoden deren hohes Potential bei der Sauerstoffentwicklung bedingen, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Möglich wäre es, daß auch die primär abgeschiedenen, sauerstoffhaltigen Anionen sich vorübergehend auf der Anode anhäuften und dabei auch nicht ohne Einwirkung auf die Primäroxyde blieben; Einflüsse der verschiedenen Anionen auf das Anodenpotential liegen, wie oben angegeben, tatsächlich vor, doch hat sich noch kein Weg gezeigt, diese Möglichkeiten experimentell näher zu prüfen.

Für I r i d i u m a n o d e n kennen wir die Zusammensetzung eines von selbst

Sauerstoff entwickelnden Oxydes noch nicht mit Sicherheit; es sei mit IrO_y bezeichnet; nach dem, was man von den Oxyden des Iridiums weiß, ist $y \gtreqless 3$ zu erwarten. Wie wir schon bei Besprechung der Ausbildung des Sauerstoffpotentials an mit Iridiummohr überzogenen Elektroden für das hierbei mitwirkende Primäroxyd, also für IrO_y, uns vorstellen mußten (S. 206), ist dessen Zerfallsgeschwindigkeit in Sauerstoff und ein beständiges Iridiumoxyd erheblich größer als für die entsprechende Platinverbindung. Diese Annahme genügt auch völlig zur Deutung der Unterschiede, die sich für den Verlauf der Sauerstoffentwicklung an Iridium- und Platinanoden gezeigt haben: der geringeren Polarisierbarkeit glatter oder mit Iridiumschwarz überzogener Elektroden und dem oberhalb 75° an glattem Iridium dauernd hervortretenden Verschwinden der bei niederer Temperatur auch an ihm von der Sauerstoffentwicklung sich selbst bereiteten, stärkeren Hemmungen.

Wie für die Erörterung der Wasserstoffentwicklung dürfen wir auch für die der Sauerstoffentwicklung die Kohlenanoden[1]) nicht außer Betracht lassen. An Holzkohle ist freier Sauerstoff elektromotorisch tätig und gibt ihr in 2-n-H_2SO_4 sehr langsam sich einstellende Potentiale, die bis +0,75 Volt steigen, aber bei Entladung der Kohle schon für sehr kleine Stromdichten stark sinken. Durch anodische Sauerstoffentwicklung erfahren Kohlenanoden eine beträchtliche Polarisierung: Sehr reiner Graphit, an welchem Sauerstoff eine Zeit lang entwickelt war, zeigt in 2-n-H_2SO_4 ein Potential von +1,6 Volt, das anfangs schnell, allmählich immer langsamer auf weniger positive Werte (bis +1,1 Volt verfolgt) herabgeht. Dabei entwickelt die Elektrode anfangs geraume Zeit hindurch Sauerstoff. Unmittelbar nach der Elektrolyse gut ausgewaschen, scheidet sie aus angesäuerter Jodkaliumlösung kleine Mengen Jod ab, ähnlich wie es eine zu anodischer Sauerstoffentwicklung gebrauchte Platinanode tut. Nachdem aber in längerer Ruhe das Potential der Kohle stark herabgegangen ist, ist auch der Jod abscheidende Stoff in ihr verschwunden. Wenn dieser wirklich aus der Kohle und nicht etwa aus den nie ganz auszuschließenden Aschenbestandteilen entsteht, so wäre damit sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch die anodische Sauerstoffentwicklung an Kohleelektroden über ein unbeständiges, von selbst Sauerstoff entwickelndes Primäroxyd hinweg erfolgt.

Bestätigte sich dies, so dürfte man wohl sagen, daß die Untersuchung der an Sauerstoff entwickelnden Elektroden sich einstellenden Potentiale dazu dienen kann, uns über die bei der Einwirkung von freiwerdendem Sauerstoff auf die Anodenmaterialien entstehenden Primäroxyde Aufschluß zu geben; denn wir können uns dadurch über die freie Energie solcher sehr unbeständigen Primäroxyde stets im Augenblicke ihrer Entstehung unterrichten.

Der in den vorstehenden Erörterungen gemachte Versuch, die Vorgänge bei der anodischen Sauerstoffentwicklung auch in ihren Einzelheiten einerseits mit den Erscheinungen beim elektromotorischen Verhalten des Sauerstoffs und beim Passivwerden gewisser Metalle, andererseits mit denen bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung von gleichen Gesichtspunkten zu betrachten, ist mehrfach noch recht hypothetischen Charakters. Immerhin hat sich die hier dargelegte Auffassung, seitdem sie ausgesprochen wurde[2]), schon mehrfach zur Deutung neuer Beobachtungen als nützlich erwiesen und ist noch nirgends in Widerspruch zu den Tatsachen getreten. Gewiß umfaßt sie noch nicht alle Erscheinungen; über den Einfluß der Elektrolyte auf die Potentiallage am glatten Platin erlaubt sie, wie bemerkt, zurzeit höchstens Vermutungen. Gleiches gilt von der sehr interessanten und vielleicht für die weitere theoretische Bearbeitung dieser Fragen besonders wichtigen Tatsache, daß an glattem Platin die der anodischen Sauer-

[1]) A. Nobist, Dissert. Dresden 1909, S. 91 u. ff.; K. Joost, Dissert. Dresden 1910, S. 39 u. ff.
[2]) F. Foerster, Z. phys. Ch. 69, 244 (1909); vgl. auch die erste Auflage dieses Buches S. 190.

stoffentwicklung entgegenstehenden, ihren reversibelen Verlauf hindernden Reaktionswiderstände sehr vermindert werden könen, wenn elektrische Wellen (die vielleicht dem Wechselstrom analog wirken) oder ultraviolette Strahlen das Platin treffen,[1]) wie sich auch die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffs an glattem Platin[2]) wie an Goldelektroden[3]) als von der Belichtung beeinflußt erwiesen hat, ein Einfluß, der sich übrigens auch sonst bei der Bildung von Primäroxyden aus freiem Sauerstoff, z. B. bei der Rasenbleiche, bemerkbar macht. Der theoretischen Forschung eröffnet sich hier noch ein weites Feld; daß dieses außer den schon genannten Erscheinungsgebieten auch die des ganzen anodischen Verhaltens der Metalle sowie der anodischen Abscheidung der Halogene mit umfaßt, werden wir in späteren Kapiteln noch kennen lernen.

3. Die Zersetzungs- und die Polarisationsspannung des Wassers.

Nach den sehr wechselnden Beträgen der Potentiale, bei denen Wasserstoff oder Sauerstoff aus Lösungen von Säuren oder Basen eben in Bläschenform oder in regelmäßigem Strom abgeschieden werden, kann die Zersetzungsspannung und noch mehr die Polarisationsspannung für die genannten Lösungen außerordentlich wechselnde Werte annehmen. An ausgeglühten glatten Platindrähten ist die in der üblichen Weise bestimmte Zersetzungsspannung von 1-n-H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur zu 1,68 bis 1,75 Volt gefunden worden.

In gleicher Weise hat M. Le Blanc[4]) die von der Theorie angezeigte Folgerung geprüft, daß ebenso wie die EMK der Knallgaskette unter sonst gleichen Umständen für Lösungen wechselnder Säuren und Basen stets die gleiche ist, auch die Zersetzungsspannung solcher Lösungen von der Natur der gelösten Säuren oder Basen unabhängig sein muß. Folgende Werte wurden gefunden:

Schwefelsäure	1,67 Volt	Trichloressigsäure	1,51 Volt
Salpetersäure	1,69 „	Natronlauge	1,69 „
Phosphorsäure	1,70 „	Kalilauge	1,67 „
Monochloressigsäure	1,72 „	Ammoniak	1,74 „
Dichloressigsäure	1,66 „	¼-n-Methylamin	1,75 „
Malonsäure	1,69 „	⅛-n-Diäthylamin	1,68 „
Ueberchlorsäure	1,65 „	⅛-n-Tetraäthylammoniumhydrat	1,74 „
d-Weinsäure	1,62 „		

Aus diesen Messungen folgt, daß, solange keine anderen Produkte als Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden vom Strome geliefert werden, die Spannung zur Zersetzung von Säuren oder Basen in wässeriger Lösung an glatten Platinelektroden im Mittel 1,68 Volt beträgt.

Daß für Säuren und Basen dieser Wert im gleichen Maße zutrifft, zeigt, daß der Weg, auf welchem Wasserstoff und Sauerstoff aus ihnen abgeschieden werden, der gleiche ist. Das kann aber kein anderer sein, als daß es die Ionen des Wassers $H^{\cdot}$ und OH' sind, welche bei beginnendem Stromdurchgange entladen werden. Eine auf diesen Vorgängen beruhende elektrolytische Wasserzersetzung bezeichnet man als primär.

In den Säuren sind die $H^{\cdot}$ in mehr oder weniger erheblichem Maße vorhanden, dagegen ist hier die Konzentration der OH' sehr gering, und dadurch deren Entladung erschwert, während in Alkalilösungen gerade diese Ionen überwiegen, die Konzentration der $H^{\cdot}$ aber entsprechend gering und ihre Abschei-

---

[1]) Vgl. K. Bennewitz, Z. phys. Ch. 72, 223 (1910).
[2]) R. Ruer und E. Scharff, Nernst-Festschrift, S. 95 (1912).
[3]) E. Bose, Z. Elektroch. 7, 672 (1901); H. Kochan, ebenda 9, 33, 61, 79 (1903).
[4]) Z. phys. Ch. 8, 299 (1891).

dung dadurch einen größeren Arbeitsaufwand erfordert. Da aber für gegebene Temperatur stets $c_{H^\cdot} \times c_{OH'}$ im Wasser (S. 120) konstant ist, wird in saurer oder alkalischer Lösung die Arbeit zur Wasserstoffentwicklung in dem Maße erleichtert oder erschwert, als die Arbeit zur Sauerstoffentwicklung größer oder kleiner wird. Die Summe beider Arbeitsbeträge muß also die gleiche sein, wenn die elektrolytische Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff an gegebenem Elektrodenmaterial primär erfolgt.

Die Konzentration des $H^\cdot$ in n-Alkalilauge und diejenige von OH' in Normallösungen starker Säuren ist von der Größenordnung 10^{-14} (S. 120). Sollten in so verdünnter Lösung diese Ionen mit beliebiger Stromstärke entladen werden, so müßte die von ihnen vorhandene kleine Menge mit sehr hoher Geschwindigkeit aus dem Wasser wieder zurückgebildet werden können, anderenfalls müßte in Alkalilauge das Kathoden-, in Säurelösungen das Anodenpotential so hoch gesteigert werden, bis dort die in großer Menge vorhandenen Alkali-Ionen, hier die vorliegenden Säureanionen neben den Ionen des Wassers in einem der Stromstärke entsprechenden Umfange mitentladen werden können. Da durch die Polarisation sowohl der Wasserstoff- wie der Sauerstoffentwicklung bei Elektrolysen mit gesteigerter Stromdichte leicht recht beträchtliche Potentialsteigerungen sowohl an der Kathode wie an der Anode eintreten können, ist die Annahme gerechtfertigt, daß bei höherer Stromdichte aus Alkalilauge kathodisch Alkali-Ionen, aus Säurelösungen Säureanionen vom Strome entladen werden (vgl. auch S. 360). Die dabei erhaltenen Abscheidungsprodukte sind aber ganz unbeständig und setzen sich, wie man annehmen muß, unmittelbar an der Elektrode alsbald mit dem Wasser um, z. B.

$$K + H_2O \rightarrow KOH + H$$
$$SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + O.$$

Es entstehen also auf diese Weise in Alkalilösung wieder Alkali und in Säurelösung wieder Säure und daneben dieselben gasförmigen Produkte, wie sie auch primär durch Abscheidung der Ionen des Wassers entstanden wären. Nur der Weg, auf welchem sie sich hier bilden, ist ein anderer; man bezeichnet die als auf diesem Umweg vor sich gehend zu denkende Abscheidung der Bestandteile des Wassers als die s e k u n d ä r e. Ihren Eintritt werden wir, wie gesagt, bei höherer Stromdichte in Alkalilösung an der Kathode, in Säurelösung an der Anode annehmen dürfen, während die auch in diesen Fällen gewiß nicht fehlende primäre Knallgasbildung um so stärker vorwalten wird, je kleinere Stromdichten benutzt werden.

Ebenso wie die Lösung einer Sauerstoffsäure oder einer Basis wird auch eine anfangs neutrale Lösung eines Alkalisauerstoffsalzes unter Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff elektrolysiert. Unter den Umständen, unter welchen diese Gase aus Säuren und Basen primär abgeschieden werden, also in der Nähe der Zersetzungsspannung, wird dies hier auch geschehen. Dann aber hinterlassen die $H^\cdot$ im Elektroden OH'; da in diesem Alkali-Ionen vorhanden sind, enthält also die Lösung an der Kathode jetzt die Ionen eines Alkalihydrats, die Lösung wird hier alkalisch. Aehnlich tritt durch die von ihren OH' verlassenen $H^\cdot$ an der Anode freie Säure auf. Die Entstehung von Alkali und Säure bei der Elektrolyse von Neutralsalzlösungen findet damit ihre Deutung. Wenn nun aber außer H_2 und O_2 noch Alkali und Säure vom Strome erzeugt werden, ist hierzu eine bestimmte Arbeitsgröße erforderlich, was man auch daraus alsbald ersieht, daß in diesem Falle eine Säure-Alkali-Kette (S. 163) sich dem elektrolysierenden Strome entgegenschaltet, und ihre Ueberwindung zu der für die Entwicklung von H_2 und O_2 benötigten Spannung hinzutritt. Demgemäß fand Le Blanc für die Zersetzungsspannung der Alkalisalze starker Säuren zwischen glatten Platindrähten 2,20 Volt, einen Wert, welcher natürlich für die Alkali-

salze schwächerer Säuren je nach der $H^{\cdot}$-Konzentration, welche diese Säuren erlauben, ein wechselnder sein wird. Bei höheren Stromdichten werden wir gemäß obigen Ausführungen bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen an beiden Elektroden mindestens für einen größeren Teil der Gasentwicklung annehmen dürfen, daß er sekundär vonstatten geht. Näheres über diese Vorgänge ist noch nicht erforscht; aus der Beeinflussung des Potentials der anodischen Sauerstoffentwicklung durch manche Säureanionen wird man, wie oben schon angedeutet wurde, vermuten dürfen, daß die Wechselwirkung der entladenen Anionen mit dem Wasser nicht unter allen Umständen momentan und glatt verläuft, sondern daß auch hierbei gewisse Verzögerungen eintreten können, die zu vorübergehender Anhäufung der entladenen Anionen an der Anode bzw. zu Wechselwirkungen mit den auf der Anode vorhandenen Primäroxyden führen können. Hier stehen noch in vielfacher Hinsicht wichtige Fragen zur experimentellen Beantwortung offen.

Die Spannung von etwa 1,7 Volt genügt, um an glatten Platinelektroden bei Atmosphärendruck eben die Entwicklung von Bläschen von Wasserstoff und Sauerstoff etwa in 1-nH_2SO_2 sichtbar werden zu lassen. Die Entladung von $H^{\cdot}$ und OH' beginnt aber schon bei viel kleineren Spannungen — nach A. P. Sokolow [1]) ist sie schon bei einer Klemmenspannung von 5 Millivolt nachweisbar — und führt dann aber nur zu Beladungen der Elektroden mit kleinen Konzentrationen jener Elemente. Die hierbei in den Elektrodenoberflächen entstehenden, den Uebergang der entladenen Wasserstoff- oder Sauerstoffatome in die Gasmoleküle vermittelnden Stoffe geben die freien Gase aber nicht erst dann ab, wenn diese sich aus ihnen gegen Atmosphärendruck in Bläschen entwickeln können, sondern sie tun das bei jeder auch noch so kleinen Konzentration, nur daß dann die von den Elektroden abgeschiedenen, sehr kleinen Mengen der freien Elemente im Elektrolyten gelöst bleiben. Wird etwa an ausgeglühte, glatte Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure eine erheblich unter 1,7 Volt liegende Spannung angelegt, so erfolgt ein „Stromstoß", d. h. ein kurzer, rasch nachlassender Stromdurchgang (vgl. S. 304), durch welchen der Kathode eine gewisse kleine Wasserstoff-, der Anode eine entsprechende Sauerstoffbeladung erteilt wird, so lange, bis die Differenz der dadurch von den Elektroden angenommenen Potentiale der angelegten Spannung gleich geworden ist. Mit den Elektrodenbeladungen treten im Elektrolyten dicht an den Elektroden die aus ihnen hier in die Lösung übergegangenen kleinen Gaskonzentrationen ins Gleichgewicht. Da sie aber von hier ständig abdiffundieren und damit auch ständige Konzentrationsverminderungen in den Elektroden eintreten müssen, so wird, so lange die angelegte Spannung aufrecht erhalten bleibt, dieser Verlust durch weitere Entladungen von $H^{\cdot}$ und OH' immer wieder ausgeglichen werden: es bilden sich kleine Restströme aus. Ihre Stärke ist, zumal auch angesichts der geringen Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser (vgl. S. 304) immer eine nur geringe; eine merkliche Steigerung erleidet sie, wenn die Spannung etwa auf 1,1 Volt gelangt ist,[2]) da, wenn wieder 1-n-H_2SO_4 als Elektrolyt gedacht wird, dieser Betrag an der Kathode schon eben zur Ueberwindung der Ueberspannung des Wasserstoffs und an der Anode (mit etwa +1,08 Volt) zum Beginn der etwas lebhafteren Bildung des primären Platinoxydes ausreicht.

Eine gewisse Verstärkung erhalten diese Restströme dadurch, daß die an den Elektroden auftretenden Konzentrationen der gelösten Gase auch durch eine chemische Reaktion vermindert werden können. Es vermag nämlich gelöster Sauerstoff, der auch aus der Luft stammen kann, den an der Kathode frei werdenden Wasserstoff zu oxydieren, und zwar zu Wasserstoffsuperoxyd, der stets

---

1) Ann. Phys. [3] 58, 209 (1896).

2) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Akad. 1873, 587; 1883, 647.

als erstes Produkt der Verbrennung von Wasserstoff auftretenden Verbindung: $2H + O_2 \rightarrow H_2O_2$.

Dieser Körper, dessen Entstehung zuerst von M. TRAUBE[1]) bei der Wechselwirkung von gelöstem Sauerstoff und elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff beobachtet wurde, entsteht bei 1,1 Volt während der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure in einer °/₀ der hierbei die Säure durchfließenden kleinen Stromstärke entsprechenden Menge; mit zunehmendem Anodenpotential wird zwar die Menge gelösten Sauerstoffs größer und damit auch die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds im Elektrolyten, doch steigt diese jetzt so weit, daß es an der Kathode immer reichlicher zu Wasser reduziert wird, seine Stromausbeute dadurch immer kleiner wird.[2]) Durch die Wasserstoffsuperoxydbildung wird also der sehr kleine Gesamtbetrag des von etwa 1,1 Volt ab an einer Platinkathode gegenüber einer Platinanode zu entwickelnden Wasserstoffgases noch erheblich vermindert.

Verringert man über Schwefelsäure, welche bei einer unter der für Atmosphärendruck gültigen Zersetzungsspannung liegenden Spannung von Restströmen durchflossen wird, den äußeren Druck, so werden auch Teile der gelösten Gase, zumal des Wasserstoffs, in den Gasraum über dem Elektrolyten entweichen. Wie gering deren Menge dann aber ist, lehrt der Befund von SOKOLOW,[3]) welcher feststellte, daß aus 25 prozentiger Schwefelsäure bei 1,07 Volt zwar dauernd Gas auftrat, daß dadurch aber in 16 Monaten in dem benutzten kleinen Apparat erst eine Steigerung um 2,53 mm Quecksilberdruck bewirkt wurde.

Geht man andererseits von diesen sehr kleinen Stromdichten auf hohe Beträge derselben über, so lehren die vorangehenden Abschnitte, daß dabei für die Elektrolyse der gut leitenden Säuren und Alkalien leicht Polarisationsspannungen bis zu 3 Volt und mehr erreicht werden können, und diese also um Beträge bis zu 1,5 Volt und mehr bei der elektrolytischen Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff schwanken können.

4. Ueber die Entstehung von Ozon und von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse des Wassers.

Da das Potential von ozonisiertem Sauerstoff, wie oben (S. 207) angegeben, in n-Säure mindestens bei + 1,8 Volt liegt, so sind die zumal an Sauerstoff entwickelnden glatten Platinanoden herrschenden Potentiale im allgemeinen positiver als das Ozonpotential, es besteht also oft, wenn bei einer Elektrolyse Sauerstoff auftritt, auch dem Potential nach die Möglichkeit, daß dieser Sauerstoff ozonhaltig ist. Tatsächlich tritt auch, wie zuerst SCHOENBEIN beobachtete,[4]) bei vielen Elektrolysen Ozon auf, und zwar insbesondere an glatten Platinanoden und in saurer Lösung, während in alkalischer Lösung an Platin verhältnismäßig wenig, an Nickel kein Ozon entsteht.[5]) Man kann sich vorstellen, daß die an glatter Platinanode auf hohes Potential gelangten Sauerstoffatome entweder entweichende Sauerstoffmolekeln zu Ozon oxydieren: $O_2 + O \rightarrow O_3$, oder unter sich zu Ozon zusammentreten: $3O \rightarrow O_3$. Da Platin, vielleicht vermittels der an Platinanoden auftretenden Platinoxyde, den Zerfall des Ozons katalytisch beschleunigt, wie früher schon bemerkt ist, so muß, damit einmal entstandenes Ozon erhalten bleibt, für seine schnelle Entfernung von der Anode gesorgt werden, d. h. mit

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. **15**, 2434 (1882).
[2]) F. RICHARZ und C. LONNES, Z. phys. Ch. **20**, 145 (1896).
[3]) Ann. Phys. [3] **58**, 209 (1896).
[4]) Ann. Phys. [2] **50**, 616 (1840).
[5]) A. COEHN und Y. OSAKA, Z. anorg. Ch. **34**, 98 (1903).

hoher Stromdichte gearbeitet werden; zugleich ist die Temperatur niedrig zu halten, um die nicht ausbleibende Zersetzung tunlichst zu verlangsamen. Diese Ueberlegung ist von der Erfahrung bestätigt worden.

Allerdings ist auch bei Stromdichten von einigen Ampere auf 1 qcm in verdünnter Schwefelsäure nur ein zu wenigen Prozenten ozonisierter Sauerstoff zu erhalten; in der als besonders günstig befundenen 40 prozentigen Flußsäure wurden bei 7,8 Amp./qcm und bei 15° 5% Ozon im Sauerstoff beobachtet.[1]) Um wesentlich darüber hinauszugelangen, müssen Stromdichten von der 10 fachen Größenordnung, z. B. 40—80 Amp./qcm, angewandt werden.[2]) Da aber die dann dicht an der Anode auftretende, sehr große Temperatursteigerung sowohl den Zerfall des Ozons begünstigen, als auch unter dem Einfluß der an der Anode sich sehr konzentrierenden Schwefelsäure die Auflösung des Platins fördern würde, ist zur Aufrechterhaltung der für eine reichliche Ozonbildung günstigen Verhältnisse für gute Kühlhaltung der Anode Sorge zu tragen. Diese von ihnen erkannten Bedingungen haben F. FISCHER und K. MASSENEZ[3]) dadurch zu verwirklichen gewußt, daß sie als Anode ein mit seinen beiden Enden in zwei parallele vertikale Glasrohre eingeschmolzenes horizontales Platinröhrchen benutzten, das sie noch mit Glas umschmolzen und dann durch Abfeilen eines Teils dieses Glases nur längs eines möglichst schmalen Striches wieder freilegten, der an einer Seite des Röhrchens dessen Achse parallel lief. Zur Kühlung wurde das Röhrchen von einem lebhaften Strome kalten Wassers oder stark abgekühlter Chlorcalciumlösung durchflossen. In welchem Grade hierbei der Ozongehalt des anodischen Sauerstoffs zu steigern ist, zeigen folgende Versuchsergebnisse, die mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,088 und mit 13° warmem Kühlwasser erhalten sind:

Strichlänge in mm	Strichbreite in mm	Stromstärke in Amp.	D_A in Amp./qcm	Gewichtsprozent Ozon im Sauerstoff
6	0,5	1,5	50	14,4
6	0,4	1,39	58	17,14
10	0,16	1,00	63	19,47
11,5	0,10	1,00	80	22,87

Bei diesen strichförmigen Anoden erwies sich die Ozonkonzentration größer als an etwa gleichgroßen Elektroden, die aber etwa ebenso lang wie breit waren, offenbar deshalb, weil dort die Sauerstoffbläschen schneller auf größeren Raum von der Anode fort sich zerstreuen können als hier, wo sie enger zusammengehalten auftreten, so daß also dort besser als hier kühler Elektrolyt wieder an die Elektrode gelangen kann. Deshalb gelingt es, mit noch wesentlich schmäleren Strichanoden als den erwähnten, d. h. mit solchen von 0,01 mm Breite, auch ohne Innenkühlung hohe Ozonkonzentrationen zu erhalten.[4]) Solche Elektroden gewinnt man dadurch, daß man Platinfolie von 0,01 mm Dicke so in Glasröhren einschmilzt, daß ihre Kante mit deren Achse parallel läuft, und sie dann mit der Außenfläche des Glases abschleift; zur Stromzuführung und inneren Kühlung wird das Glasrohr mit Quecksilber gefüllt. Bei einer Strichlänge von 46 mm und mit 0,7 bis 1,0 Amp., also der außerordentlich hohen Stromdichte von

---

[1]) L. GRAEFENBERG, Z. anorg. Ch. **36**, 360 (1908); vgl. auch R. KREMANN, Z. anorg. Ch. **36**, 403 (1903); SORET, Compt. rend. **56**, 390 (1863).
[2]) MC. LEOD, Jour. Chem. Soc. **49**, 591 (1886).
[3]) Z. anorg. Ch. **52**, 202 u. 229 (1907).
[4]) F. FISCHER und K. BENDIXSOHN, Z. anorg. Ch. **61**, 13 u. 153 (1909).

152 bis 218 Amp./qcm, wurde hierbei im Dauerversuche ein Anodengas von etwa 20 % O_3 aus Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,170 gewonnen, die durch Leitungswasser gekühlt war; bei 10° ging die Ozonkonzentration auf 23,4 % hinauf, während an hohler Anode bei Innenkühlung von —14° und 0° Elektrolyttemperatur 28 % O_3 als höchste Konzentration erreicht wurden. Die Elektrolyse gibt also Ozonkonzentrationen, wie sie günstigstenfalls die stille Entladung in reinem Sauerstoffe auch gibt.[1])

An von innen gekühlter Strichanode geht mit steigender Stromdichte die Ozonkonzentration durch einen Höchstwert, der bei um so kleinerer Stromdichte liegt, also selbst um so niedriger ist, je konzentriertere Schwefelsäure als Elektrolyt dient. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß an der Anode durch die Ueberführung die Schwefelsäure sich konzentrieren muß, und in stärkerer Schwefelsäure das Platin angegriffen wird, und infolge der Schwerlöslichkeit des Platinsulfats in starker Schwefelsäure leicht Ueberzüge auf der Anode entstehen (vgl. Kap. 11, 2, c, II, *a*), die beträchtlichen Spannungsverbrauch und entsprechende Temperatursteigerung veranlassen. Um dies zu vermeiden, hält man den äußeren Elektrolyten zweckmäßig unter der bestleitenden, beim spez. Gew. 1,223 bei 18° liegenden Konzentration. Je näher man dieser Grenze kommt, um so weniger darf die Stromdichte gesteigert werden, sollen nicht auf der Anode schlecht leitende Ueberzüge sich bilden.

Die Energieausbeute, mit der Ozon bei diesen Untersuchungen elektrolytisch gewonnen wurde, beläuft sich an innen gekühlter Anode bestenfalls auf 7,2 g O_3, an ganz schmaler Strichanode auf 9,2 g O_3 für 1 Kilowattstunde, während diese bei stiller Entladung in Luft je nach der dabei erreichten, nur geringen Ozonkonzentration 18 bis 36 g O_3 liefert. Der Ersatz der Schwefelsäure durch andere Elektrolyte vermag bei sehr hoher Stromdichte die Ausbeute an Ozon nicht zu steigern, sondern setzt sie immer nur sehr stark herab.

Sehr interessant ist es, daß auch bei kleinerer Stromdichte an einem wasserdurchflossenen Platinröhrchen in Schwefelsäure sehr hohe Ozonkonzentrationen, und zwar unter beträchtlicher Spannungsverminderung, zu erhalten sind, wenn man an die Zelle parallel zum elektrolysierenden Gleichstrom auch Wechselstrom anlegt, dessen Stärke zweckmäßig auf ein Vielfaches der Gleichstromstärke bemessen wird.[2]) So konnte in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,478 an einer von 10° warmem Wasser durchströmten Anode von $^1/_3$ qcm mit 0,25 Amp. Gleichstrom und 1,50 Amp. Wechselstrom von 18 Perioden ein 37 % O_3 enthaltender Sauerstoff mit nur 2,5 Volt Klemmenspannung des Gleichstromes gewonnen werden. Bei höherer Dichte des Gleichstroms und höherer Säurekonzentration geht die Ozonkonzentration stark herab und kann auch durch Verstärkung des Wechselstromes nicht gesteigert werden, da dessen Wirkung einen Höchstwert zeigt, der bei um so kleinerer Wechselstromstärke liegt, je höhere Gleichstromstärke angewandt wird. Da der Wechselstrom, wie wir oben sahen, die Anreicherung eines höheren Platinoxydes verhindert, so darf man die Deutung seines Einflusses auf die Ozonbildung zum Teil wenigstens darin suchen, daß hierdurch die ozonzersetzenden Primäroxyde des Platins vermindert oder beseitigt werden; daß dabei die Wechselstromstärke nicht soweit gesteigert werden darf, daß das Anodenpotential, wie es an sich möglich ist (S. 205), unter Beträge herabgeht, die mit größeren Ozonkonzentrationen nicht mehr mindestens im Gleichgewicht wären, ist selbstverständlich; man versteht danach, daß die Wirkung des Wechselstroms mit seiner steigenden Stromstärke hier durch einen Höchstwert gehen muß. Eine Verminderung des Anodenpotentials durch den Wechselstrom könnte auch dann die Ozonbildung begünstigen, wenn, wie man vermuten darf,

---

[1]) C. Harries, Z. Elektroch. **17**, 629 (1911).

[2]) H. von Wartenberg und E. H. Archibald, Z. Elektroch. **17**, 812 (1911).

Sauerstoffatome höheren Potentials in Schwefelsäure mit gesteigerter Geschwindigkeit Ueberschwefelsäure gäben, während bei niederem Potential die Geschwindigkeit, mit der sie Ozon bilden, die größere, dieser Vorgang also der leichtere wäre. Tatsächlich wird auch mit der Steigerung der Ozonbildung die Entstehung der Ueberschwefelsäure vermindert,[1]) wenn die Stärke des den Gleichstrom überlagernden Wechselstromes zunimmt.

Eine viel erörterte Frage ist es, ob Wassersuperoxyd an der Anode vom Strome gebildet werden kann,[2]) etwa durch den Vorgang $2\,OH' + 2\oplus \rightarrow H_2O_2$. Entscheidend für deren Beantwortung ist die Tatsache, daß eine zur anodischen Sauerstoffentwicklung benutzt gewesene platinierte Anode in ihrer Selbstentladung eine außerordentliche Beschleunigung erfährt, wenn auch nur sehr kleine Konzentrationen von Wasserstoffsuperoxyd mit ihr in Berührung kommen; schon die an der Kathode gebildeten Mengen dieser Verbindung genügen hierzu.[3]) Das durch Sauerstoffbeladung im Platin erzeugte PtO_3 und H_2O_2 zerstören sich, wie auch der unmittelbare Versuch lehrt, gegenseitig sehr rasch:

$$PtO_3 + H_2O_2 \rightarrow PtO_2 + H_2O + O_2.$$

Daher entsteht an Platinanoden im allgemeinen primär kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern wird, wenn es willkürlich an Sauerstoff entwickelnde Platinanoden gebracht wird, unter erheblicher Verminderung des Anodenpotentials vom Elektrolytsauerstoff quantitativ im Sinne der Gleichung $H_2O_2 + O \rightarrow H_2O + O_2$ zerstört,[4]) d. h. es entsteht dann doppelt soviel Sauerstoff an der Anode als gleichzeitig im Knallgascoulometer. Nur in starker Kalilauge treten bei niederer Temperatur an Platindrahtanoden primär kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd auf, am meisten noch bei — 40°, während die stärkere katalytische Beschleunigung der Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch Natronlauge hier auch bei sehr niederer Temperatur kein H_2O_2 auftreten läßt.[5]) Mittelbar dagegen entsteht Wasserstoffsuperoxyd durch anodische Vorgänge in saurer Lösung, wenn der Strom aus dem Elektrolyten solche Oxydationsprodukte, wie Ueberschwefelsäure oder Perkarbonat, erzeugt, welche in ihrer Lösung unter Bildung dieses Körpers zerfallen. Wir werden später noch sehen, wie auf dieser Umsetzung ein heute sehr wichtig gewordenes technisches Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd beruht.

Mittelbar entsteht Wasserstoffsuperoxyd an der Anode auch dann, wenn man einen Gleichstrom mit Wechselstrom überlagert, indem dann der durch den kathodischen Stromstoß freiwerdende Wasserstoff sich mit dem vom vorangehenden anodischen Stromstoß abgeschiedenen Sauerstoff nach der Gleichung $O_2 + 2\,H \rightarrow H_2O_2$ vereinigt. Besteht die Anode aus Platin, so wird im allgemeinen das so entstandene H_2O_2 alsbald in der oben geschilderten Weise wieder zerlegt. Nur wenn die Wechselstromstärke ein erhebliches Vielfaches derer des Gleichstroms beträgt, bleibt so wenig von den Primäroxyden des Platins übrig, daß kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd an der Anode nachweisbar werden; sie depolarisieren dann, wie oben (S. 331) näher erörtert wurde, die Sauerstoffentwicklung am glatten Platin so stark, daß sie bei Potentialen vor sich geht, die unedler sind als das Potential der reversibelen Sauerstoffelektrode.[6]) Immerhin wirkt aber

---

[1]) O. Reitlinger, Z. Elektroch. **20**, 261 (1914).

[2]) Zur Theorie des elektromotorischen Verhaltens und der elektrolytischen Entstehung von H_2O_2 s. F. Haber und S. Grinberg, Z. anorg. Ch. **18**, 37 (1898); F. Haber, Z. Elektroch. **7**, 441, 1051 (1901), Z. anorg. Ch. **51**, 361 (1906); R. Luther, Z. phys. Ch. **36**, 394 (1901); K. Bornemann, Z. anorg. Ch. **34**, 1 (1903), Z. Elektroch. **15**, 673 (1909); F. Foerster, Z. phys. Ch. **69**, 254 (1909); G. Grube, Z. Elektroch. **16**, 629 (1910).

[3]) P. Staehelin, Dissert. Zürich 1908.

[4]) S. Tanatar, Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 199 (1903).

[5]) E. G. Riesenfeld und B. Reinhold, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 2977 (1909).

[6]) G. Grube und B. Dulk, Z. Elektroch. **24**, 237 (1918).

das Platin selbst schon katalytisch zersetzend auf H_2O_2. Man kann daher die Menge, die von ihm mit überlagertem Wechselstrom entsteht, steigern, wenn man das Platin als Anodenmaterial vermeidet und dafür ein lösliches, auf H_2O_2 nicht katalytisch wirkendes Metall anwendet. Als solches ist Zink geeignet, das aber, damit an ihm Sauerstoff sich entwickelt, in alkalischem Elektrolyten mit solcher Stromdichte polarisiert werden muß, daß es sich mit Ueberzügen von Hydroxyden bzw. Karbonaten umkleidet. Bei einer Gleichstromdichte von etwa 0,1 Amp./qcm in einer auf 0° oder weiter abgekühlten Lösung von 5 Mol $NaOH$ und 1 Mol H_3BO_3 auf 1 Liter werden dann mit Stromausbeuten bis zu 60 % kleine Wasserstoffsuperoxyd- bzw. Perboratkonzentrationen erhalten.[1])

Wie hier und auch schon oben erwähnt, entsteht Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse sehr leicht an der Kathode. Dieser Vorgang ist das Gegenstück zur anodischen Ozonbildung; hier werden Sauerstoffmolekeln durch freiwerdenden Sauerstoff oxydiert: $O_2 + O \rightarrow O_3$, dort durch freiwerdenden Wasserstoff reduziert: $O_2 + 2H \rightarrow H_2O_2$. Er hat sich so ausgestalten lassen, daß er zur elektrolytischen Gewinnung von H_2O_2 dienen kann. Schon M. Traube[2]) fand, daß hierzu einerseits lebhafte Sauerstoffzufuhr zu dem die Kathode bespülenden Elektrolyten, andererseits die Benutzung von Quecksilber als Kathodenmaterial sowie eine kleine Stromdichte erforderlich sind. Zu ersterem Zweck blies er durch den Elektrolyten längs der Kathode einen sehr kräftigen Lufstrom; als Träger des Quecksilbers benutzte Traube einen langen dünnen Golddraht. An solcher amalgamierten Kathode und mit $D_K \gtreqless 2.10^{-4}$ Amp./qcm wird H_2O_2 anfangs mit fast theoretischer Stromausbeute erhalten; diese geht mit der Zeit herab, indem an der Kathode mit wachsender H_2O_2-Konzentration der Vorgang $H_2O_2 + 2\,H \rightarrow 2\,H_2O$ allmählich an Umfang gewinnt. In etwa 1-prozentiger Schwefelsäure gelangte Traube bis 0,26 % H_2O_2; jetzt war Bildung und Verbrauch von H_2O_2 einander gleich, die Stromausbeute auf Null herabgegangen. Auch dies konnte er nur mit Hilfe des auf der Kathode vorhandenen Quecksilbers erreichen, von dem er erkannte, daß es die Reduktion des Wasserstoffsuperoxyds gegenüber der des Sauerstoffs am meisten erschwert, d. h. zwischen den für beide Vorgänge erforderlichen Potentialen den größtmöglichen Abstand herzustellen gestattet. Dieses Verfahren läßt sich, wie Henkel & Cie.[3]) gefunden haben, noch sehr verbessern und auch technisch brauchbar gestalten, wenn man die Sauerstoffkonzentration der Lösung durch Einblasen reinen Sauerstoffs steigert und als Kathoden amalgamierte Drahtnetzzylindern von Silber oder Kupfer sowie als Elektrolyten verdünnte Alkalisalzlösung, z. B. von Natriumsulfat, anwendet, die man zweckmäßig schwach ansäuert. Die Anode muß, wie auch bei Traube, natürlich stets von der Berührung mit der H_2O_2-Lösung ferngehalten werden; dazu dient ein mit einem Baumwollschlauch umgebener, in der Achse der Kathode angeordneter Bleistab. Unter diesen Umständen kann man mit einer Stromdichte von 2.10^{-3} Amp./qcm d. h. der 10-fachen der Traubeschen, eine H_2O_2-Konzentration von 0,5 % mit einer mittleren Stromausbeute von etwa 80 % erzielen. Die Stromausbeute ist dabei auch gegen Ende noch ziemlich hoch; man kann sogar bis 1 % H_2O_2 und darüber gelangen, natürlich mit verminderter Stromausbeute, doch werden dann die Verhältnisse gegen kleine Betriebsschwankungen allzu empfindlich. Es genügt aber die Konzentration von 0,5 % H_2O_2, da man etwa ²/₃ davon in Gestalt des als Wasch- und Bleichmittel sehr wertvollen, schwer löslichen Natriumperborats $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\,H_2O$ abscheiden kann.

Die Depolarisation, welche für die Wasserstoffentladung an amalgamierten Kupfer- oder Silberdrahtnetzen mit Sauerstoff von Atmosphärendruck durch

---

[1]) E. Bürgin, Dissert. Berlin 1911 (Laborat. von v. Knorre).

[2]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1887, 1041.

[3]) D. R. P. 302735 (1914).

Sättigung des Elektrolyten erreicht wird, beträgt bei $D_K = 2.10^{-3}$ Amp./qcm etwa 0,9 Volt, während noch eine 0,5-prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung um etwa 0,3 Volt weniger stark depolarisiert.[1]) Die depolarisierende Wirkung des Sauerstoffs läßt sich nun noch sehr steigern, wenn man durch Arbeiten unter stark erhöhtem Drucke seine Konzentration vervielfacht. Einen Apparat hierzu haben F. Fischer und O. Priess[2]) konstruiert: in einer Eisenautolave steht die mit amalgamierter Goldkathode, Diaphragma und Platinanode versehene Zersetzungszelle, deren Zuleitungsdrähte isoliert durch die Wand der Autoklave geführt sind. Die Zelle enthält einprozentige Schwefelsäure, Sauerstoff aus einer Eisenflasche wird in den Raum über der Lösung geleitet; um beide zu durchmischen, ist ein Rührer in der Autoklave angebracht, dessen eiserner Kopf durch einen äußeren, häufig unterbrochenen Strom mittels eines Solenoids abwechselnd gehoben und wieder fallen gelassen wird. Die Firma Henkel & Cie.[3]) hat diese Apparate für Arbeiten im größeren Maße dahin abgeändert, daß die Innenwand der als hoher schmaler Zylinder ausgebildeten Autoklave mit dem Elektrodenmaterial bedeckt wird, während ein mit Asbestgewebe als Diaphragma umgebener Bleistab die Anode bildet, und der mit Sauerstoff von dem erforderlichen Druck gesättigte Elektrolyt unter diesem Drucke rasch eine Reihe hintereinander geschalteter Zellen durchfließt, bis er die erreichbare H_2O_2-Konzentration erlangt hat. Diese betrug bei den Versuchen von F. Fischer und O. Priess bei 100 Atmosphären bis 2,7 % H_2O_2; die Stromausbeute war dabei 83 % und die Spannung zeigte bei $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm nur 2,0 Volt. Bei 25 Atmosphären wurde zweiprozentiges H_2O_2 mit nur 34 % Ausbeute bei eben jener Stromdichte erhalten. Der Konzentrationsgewinn gegenüber dem ersteren Verfahren dürfte aber die Kosten und Betriebsschwierigkeiten der Apparatur kaum aufwiegen.

5. Technische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse wässeriger Lösungen.[4])

Die Elektrolyse des Wassers wird in einer Anzahl kleinerer und größerer Anlagen auch technisch zur Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff betrieben, da das Wasserstoffsauerstoffknallgas wegen der hohen Temperatur seiner Flamme mannigfache gewerbliche Verwendung findet. Da bekanntlich die Bestandteile des Knallgases behufs Verbrennung erst kurz vor ihrem Eintritt in die Flamme zusammentreten dürfen, besteht die Aufgabe für die technische Durchführung der Elektrolyse des Wassers vor allem darin, die an den beiden Elektroden auftretenden Gase gut voneinander getrennt zu halten und aufzusammeln.

Die in der Technik eingeführten Apparate bestehen aus Eisen[5]) und haben Elektroden aus dem gleichen Material. Als Elektrolyt dient Natronlauge oder Kaliumkarbonatlösung. Es kommen dabei wesentlich zwei Anordnungen in Betracht, die der Elektrizitätsgesellschaft vorm. Schuckert & Co. und die nach O. Schmidt[6]) von der Maschinenfabrik Oerlikon hergestellte.

Der Apparat der ersteren enthält in einem größeren Troge, der zum Zwecke der Wärmeisolierung in einem mit Sand gefüllten Holzkasten steht, mehrere schmale rechteckige Glocken aus Eisen, durch deren Deckel die ebenfalls eisernen

---

[1]) Eigene Messungen des Verf.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 698 (1913); vgl. auch Henkel & Cie. D. R. P. 266516 (1913); 279073 (1914).

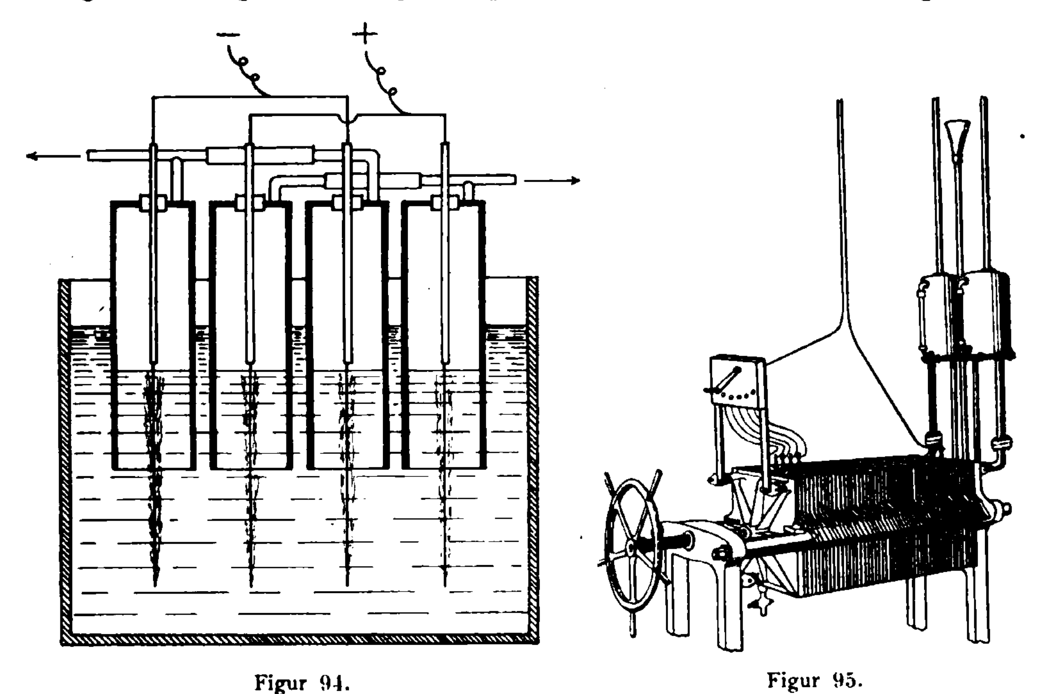
[3]) D. R. P. 276540 (1914); 283957 (1915).

[4]) P. Schoop, Die industrielle Elektrolyse des Wassers, Stuttgart 1904; V. Engelhardt, Die Elektrolyse des Wassers, Halle bei W. Knapp 1902.

[5]) Ueber einen Apparat aus Blei, der mit Schwefelsäure als Elektrolyt arbeitet, s. M. U. Schoop, Zentralbl. f. Akkumulatoren 1903.

[6]) Z. Elektroch. **7**, 296 (1900); D. R. P. 111131.

Elektroden sowie die Ableitungsrohre der Gase hindurchgeführt sind. Die Glocken enden dabei, wie die einem Querschnitt senkrecht zu den Längswänden der Glocken entsprechende Figur 94 zeigt, etwa in der halben Höhe des Gefäßes, während die Elektroden erheblich weiter nach unten in die Natronlauge tauchen. Nur zwischen den herausragenden Teilen der Elektroden findet bei normalem Apparatengange der Stromübergang statt; die an ihnen entwickelten Gase steigen in den Glocken empor und gelangen durch Ableitungsrohre in Gasometer. Diese Wirkungsweise des Apparates kann nur dann ungestört vor sich gehen, wenn die Glockenwände nicht als Mittelleiter wirken (vgl. S. 53), wodurch sich die der Anode zugewandte Glockenwand als Kathode verhalten würde, so daß sich Wasserstoff dem Sauerstoff, und entsprechend Sauerstoff dem Wasserstoff beigesellen würde. Durch hinreichend herausragende Elektroden, sowie durch richtige Bemessung der Zellenspannung, die zwischen 2,3 und 3,3 Volt liegen soll,



Figur 94. Figur 95.

kann dies verhindert werden. Solche Apparate werden für Stromstärken von 10 bis 1000 Amp., d. h. theoretisch 4,5 bis 450 l H_2 bei 20°, gebaut;[1]) durch Hinter- und Nebeneinanderschalten einer größeren Zahl von Einzelapparaten im Anschluß an die üblichen Betriebsspannungen von 110 und 220 Volt werden stündliche Leistungen bis zu 50 cbm H_2 und 25 cbm O_2 erzielt; auf 1 cbm H_2 + 0,5 cbm O_2 rechnet man 6 bis 7 Kilowattstunden, wobei der Elektrolyt etwa 60° warm ist.

Während beim Schuckertschen Apparat das Auftreten von Mittelleitern tunlichst vermieden wird, beruht der von O. Schmidt gerade auf einer systematischen Ausnutzung der Elektrolyse an Mittelleitern. Der ganze Apparat ähnelt in Gestalt und Anordnung einer Filterpresse (Fig. 95). Als Elektroden dienen eine Anzahl rechteckiger, einander parallel angeordneter, eiserner Platten, welche auf ihren Rändern erhöhte Rahmen tragen; diese geben, gegeneinander gestellt, den Raum für den Elektrolyten ab. Die Rahmen werden voneinander isoliert, indem zwischen ihnen Asbesttücher eingespannt werden, deren Rand zum Zwecke der Isolation gummiert ist. Die Asbesttücher teilen als Diaphragmen den Raum zwischen zwei aufeinander folgenden Elektroden in zwei gleiche Teile. Der Strom wird nur

[1]) Eine etwas abgeänderte Konstruktion für kleinere Leistungen s. D. R. P. 174845.

den beiden Endelektroden des Systems zugeführt. Es ist dann jede Elektrode auf der nach der Endanode zu gelegenen Seite Kathode, auf der anderen Anode, und jeder Abschnitt zwischen zwei Elektroden ist eine Zelle für sich. Auf der einen Seite des dieselbe teilenden Asbesttuches entweicht Wasserstoff, auf der anderen Sauerstoff je in das zum betreffenden Gasometer führende Sammelrohr. Sind n solcher Einzelzellen vorhanden, so muß an den Polen des Systems n mal die für jede Zelle erforderliche Badspannung herrschen, es bedarf aber für die Stromzuführung im ganzen nur zweier Kontakte. Hierdurch und durch seinen geringen Raumbedarf bietet der Apparat Vorteile; dem kleinen Elektrolytvolumen entspricht natürlich auf der anderen Seite das Erfordernis häufigeren Nachfüllens des zersetzten Wassers. Seine Leistung ist auch etwa 6 Kilowattstunden auf 1 cbm H_2 und 0,5 cbm O_2; der Spannungsbedarf der einzelnen Zelle ist zwar etwas niedriger, doch steht dem ein gewisser Stromverlust gegenüber, der dadurch entsteht, daß Teile des Stroms durch Nebenschlüsse über Isolationsfehler hinweg um die Elektroden herum statt durch sie hindurch gehen. Er wird auch für Spannungen bis 250 Volt und eine Energieaufnahme von 44 Kilowatt gebaut, wobei stündlich 7,35 cbm H_2 und 3,62 cbm O_2 hergestellt werden.

Für die Haltbarkeit beider Apparate ist es wesentlich, daß das als Anode dienende Eisen nicht mit der Zeit vom Angriff des Elektrolyten zerstört wird. Reine Natronlauge ist in dieser Hinsicht ohne Bedenken; aber schon ein kleiner Gehalt von Chloriden oder Sulfaten in ihr können einen raschen Zerfall der Anode herbeiführen. Daher muß die Natronlauge, die im Schuckertschen Apparat verwendet wird, weitgehend frei von diesen Verunreinigungen gehalten werden. Im Schmidtschen Apparat wird 10 prozentige Kaliumkarbonatlösung benutzt, für welche jene Verunreinigungen weniger in Betracht kommen; sie greift aber Eisen etwas stärker an als Alkalihydroxydlösung, weshalb hier die Elektroden auf der Anodenseite vernickelt werden, da Nickel ein auch in Karbonatlösungen sehr beständiges Anodenmetall ist.

Die Produkte der elektrolytischen Wasserzersetzung sind auch dann niemals ganz reiner Wasserstoff und Sauerstoff, wenn die Apparatur, wie man es wenigstens im Laboratorium leicht erreichen kann, die gegenseitige Vermischung beider Gase ganz ausschließt. Sie entweichen ja aus Lösungen, welche mit ihnen gesättigt sind, und diese kann man nicht hindern, sich miteinander zu vermischen. Gelangt z. B. mit Wasserstoff gesättigter Elektrolyt in den Anodenraum, so ist hier der Partialdruck des Wasserstoffs gleich Null, d. h. es muß gelöster Wasserstoff aus der eingedrungenen Lösung entweichen und den Sauerstoff verunreinigen, und ähnliches geschieht in der Kathodenlösung. Elektrolytisch im kleinen hergestellter Wasserstoff und Sauerstoff enthalten daher mindestens Bruchteile eines Prozents von ihrem Partner. Weit größer ist die Gefahr der gegenseitigen Verunreinigung der Gase beim Schuckertschen Apparat, da hier zwischen Anoden- und Kathodenlösung gar keine Trennung besteht. Da die in alkalischen Flüssigkeiten elektrolytisch entwickelten Gase hier in feinster Emulsion eine kurze Zeit verweilen, ehe sie entweichen, und diese Emulsionen leicht sich teilweise vermischen, zumal die des Wasserstoffs in die des Sauerstoffs eindringt, so ist hierbei besonders das Sauerstoffgas nicht sehr rein. Diesem Uebelstande beugt man vor, indem man in der Alkalilauge von vornherein Emulsionen, z. B. durch Zusatz von Seife oder Türkischrotöl (Rizinusölsulfonsäure) erzeugt und diesen noch feinverteiltes Eisenoxyd zufügt.[1]) Dadurch werden die Gase offenbar in der Nähe der sie entwickelnden Elektroden zusammengehalten, und der Wasserstoffgehalt des Sauerstoffs z. B. von etwa 4 % H_2 auf 1½ % vermindert. Auch im Schmidtschen Apparat sind die Gase nicht ganz rein; der Sauerstoff enthält 2½ % H_2, der Wasserstoff 1 % O_2, was allerdings für die meisten Anwendungen ohne Belang

[1]) D. R. P. 231 545.

ist. Wollte man die Gase reinigen, so gelänge dies für den Wasserstoff durch Ueberleiten über schwach glühende Kupferspäne leicht, während beim Sauerstoff schon Platinasbest zu Hilfe genommen werden müßte.

Die Anwendbarkeit dieser Apparate ist da gegeben, wo man beide Gase zur Speisung von Knallgasflammen braucht, deren Anwendung zur autogenen Schweißung wie auch zum Zerschneiden von Eisenstücken in der Metallindustrie eine sehr verbreitete ist. Man benutzt außer dem Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgase hier auch das Acetylen-Sauerstoff-Knallgas, und zwar letzteres, dessen Flamme die heißere ist, zur Schweißung stärkerer Stücke, ersteres vornehmlich zur Blechschweißung. Sowohl der Sauerstoff wie der Wasserstoff werden jeder für sich im großen Maße technisch dargestellt, und zwar jener durch fraktionierte Verflüssigung der Luft nach dem Lindeschen Verfahren, während dieser ein heute wichtiges Nebenprodukt der Alkalichloridelektrolyse bildet. Die einzelnen Gase sind so sehr billig zu gewinnen; sie kommen dabei im komprimierten Zustande in Eisenflaschen zum Versand. Die hier beschriebenen Apparate zur elektrolytischen Wasserzersetzung arbeiten daher nur an solchen Orten ökonomisch, an denen billige elektrische Kraft zur Verfügung steht, und nach denen der Transport komprimierter Gase teuer ist.

Kapitel 11.

Spezielle Elektrochemie der Metalle.

1. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle an der Kathode.

a) Die Stromdichtepotentialkurven bei der Metallabscheidung.

Die kathodische Ueberführung eines Metallions in freies Metall gilt seit lange als der Typus des einfachen, umkehrbar verlaufenden elektrolytischen Entladungsvorganges $M^{n\oplus} + n\ominus \rightarrow M$; als Beispiel eines solchen hat er uns bei den früheren Darlegungen der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Elektrolyse schon gedient. In der Tat entsprechen die kathodischen Entladungsvorgänge für manche einfachen Metallsalze, z. B. für die Metallabscheidung aus den Nitratlösungen von Blei und Quecksilber, dieser Vorstellung.[1]) Die Stromdichtepotentialkurven für ihre Abscheidung bei lebhafter Elektrolytbewegung verlaufen vom Gleichgewichtspotential des Metalles gegen die Lösung an so steil aufwärts, wie man es erwarten muß, wenn nur Konzentrationspolarisation hierfür in Frage kommt.

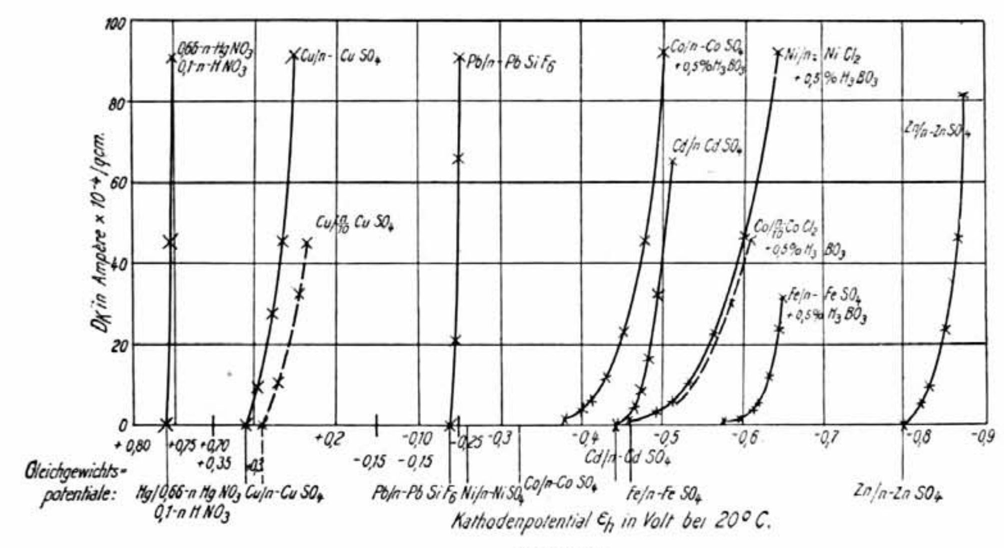
Allein diese Fälle scheinen die Ausnahme zu bilden; schon der Uebergang von der Nitrat- zur Acetatlösung ergibt für die Bleiabscheidung merkliche Verzögerungen,[2]) und das Vorhandensein kleiner Reaktionswiderstände kennzeichnet die Abscheidung von Kupfer, Kadmium und Zink auch aus ihren Sulfatlösungen.[1]) Die in Figur 96 auf der folgenden Seite zusammengestellten meist auf die Abscheidung aus 1-n-Metallsalzlösungen bezüglichen Stromdichtepotentialkurven[3]) zeigen dies. Eine Steigerung erfahren die z. B. der Kupferabscheidung aus Sulfatlösung entgegenstehenden Hemmungen durch Gegenwart von Kolloidstoffen im Elektrolyten, sei es, daß sie, wie Kupferhydroxyd oder basisches Kupfersulfat, der Kupferlösung schon angehören,[4]) sei es, daß sie, wie Gelatine, ihr zugesetzt sind;[5]) die gleiche Wirkung haben auch hochmolekulare organische Basen, wie Brucin, Strychin und ähnliche.[6])

Sehr verbreitet und oft recht beträchtlich sind die der kathodischen Metallabscheidung sich entgegenstellenden Hemmungen in Komplexsalzlösungen; einige auf die Metallcyanide bezüglichen Beobachtungen wurden schon oben (S. 298 u. ff.) besprochen; Aehnliches wie dort gilt für die komplexen Oxalate,[7]) unter denen wieder das des Kupfers durch besonders große, der Metallabscheidung geleistete Widerstände ausgezeichnet ist; auch die Niederschläge des Antimons und Zinns aus ihren Sulfosalzen unterliegen sehr merklichen Hemmungen.[8])

---

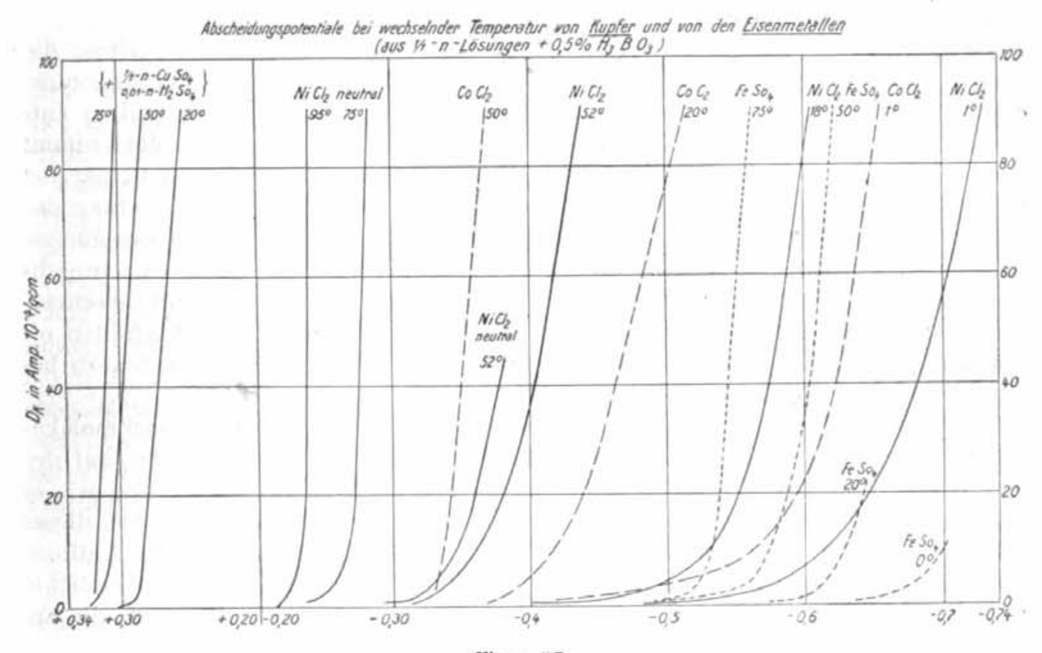
[1]) M. Le Blanc, Abhdlg. d. Bunsenges. **3** (1910).
[2]) D. Reichinstein, Z. Elektroch. **16**, 928 (1910).
[3]) Die hier verzeichneten Kurven für *Hg*- und *Pb*-Abscheidung sind von L. Mair im Dresdener Laboratorium bestimmt.
[4]) H. J. S. Sand und Th. P. Black, Z. phys. Ch. **70**, 496 (1909).
[5]) A. Sieverrs und W. Wippelmann, Z. anorg. Ch. **91**, 1 (1915); G. Grube u. V. Reuss, Z. Elektroch. **27**, 45 (1921); Näheres s. unten Kap. 11, 1. f II.
[6]) Le Blanc a. a. O.
[7]) J. Frueh, Dissert. Dresden 1911, S. 59 u. ff.
[8]) J. Wolf, Dissert. Dresden 1908; Z. Elektroch. **15**, 236 (1909).

Aber nicht auf Komplexsalze ist das Auftreten verzögerter Metallabscheidung beschränkt; in sehr beträchtlichem Maße sind hierdurch auch die einfachen Salze, Chlorid und Sulfat, der Metalle der Eisengruppe gekennzeichnet. Die auf diese



Figur 96.

Metalle bezüglichen Kurven in Figur 96 lehren dies deutlich durch ihren Verlauf und ihre Lage zu den entsprechenden, durch die senkrechten Striche unterhalb der Abszissenachse angegebenen Gleichgewichtspotentialen; auch der große Einfluß



Figur 97.

der Verdünnung, den die auf $^1/_{10}$-n-$CoCl_2$ bezügliche Kurve im Vergleich mit der für $^1/_{10}$-n-$CuSO_4$ anzeigt, kennzeichnet sehr die Sonderstellung dieser Metalle in Hinblick auf ihr kathodisches Verhalten. An der hier auch hervortretenden großen Abhängigkeit von der Temperatur erkennt man, im Vergleich mit den auf Kupfer

bezüglichen Kurven, in Figur 97,[1]) daß es sich bei den Metallen der Eisengruppe durchaus um eine chemische Polarisation handelt. In diesen Fällen ist die Erscheinung nicht an bestimmte Lösungen gebunden, sondern nur an die Art der Metalle, sie tritt z. B. in den komplexen Lactatlösungen von Eisen und Nickel, in der Eisenammoniumoxalatlösung und in der ammoniakalischen Nickellösung ebenso wie in Sulfat- oder Chloridlösung auf.[2])

Zur Erklärung der Polarisationserscheinungen bei der Metallabscheidung kann, wie oben schon dargelegt ist, eine Verzögerung in der Nachlieferung der freien Metallionen aus vorhandenen Komplexen angenommen werden; es wurde schon (S. 298) darauf hingewiesen, wie z. B. für das Verhalten der komplexen Metallcyanide diese Erklärung noch durch andere Tatsachen gestützt wird. Auch die verschieden große, vom Nitrat zum Sulfat zum Acetat zunehmende Neigung der Schwermetallsalze zur Selbstkomplexbildung kann, wenn man die vorerwähnten Beobachtungen über die Bleiabscheidung heranzieht, als Stütze dieser Auffassung angesehen werden. Stimmt man ihr zu, so wären die hohen Polarisationen bei der Abscheidung der Eisenmetalle aus ihren einfachen Salzen wohl in starken Verzögerungen in der Nachlieferung der Metallionen aus den Ionenhydraten, also in der Einstellung von Gleichgewichten wie $[Ni(H_2O)_n]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + nH_2O$ zu suchen.[3])

Diese Erklärungsweise ist aber für diese Fälle jedenfalls nicht ausreichend; denn diese Polarisationen erleiden, wie später noch genauer darzulegen sein wird, sehr erhebliche Steigerungen, wenn Fremdstoffe, wie Wasserstoff oder Zink, in die Elektrode gelangen, sie sind also nicht sowohl von der Lösung, als vielmehr mindestens in erheblichem Maße auch vom Zustande der Kathode mitbestimmt. Eine Theorie dieser Polarisationserscheinungen zu geben, wäre zurzeit wohl verfrüht, da wir über den näheren Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung noch nichts wissen und nur vermuten können, daß er wohl wesentlich weniger einfach verläuft, als die Gleichung $M^{n\oplus} + n\oplus \rightarrow M$ andeutet. Für eine zukünftige Theorie ist zu beachten, daß das Verhalten der Eisenmetalle bei kathodischer Polarisierung ein völliges Analogon bildet zu ihrem anodischen Verhalten: die hier auftretenden, den Zustand der Passivität kennzeichnenden Verzögerungserscheinungen im anodischen Inlösunggehen (vgl. unten Kap. 11, 2, c, II, α) entsprechen durchaus denen der kathodischen Abscheidung. Hier wie dort nimmt die Polarisierbarkeit der Metalle in der Reihenfolge *Fe*, *Co*, *Ni* zu, d. h. parallel mit ihrer Stellung im periodischen System.[4]) Man wird daher die Deutung der kathodischen Polarisation nicht ohne Rücksicht auf die anodische versuchen dürfen.

Jedenfalls aber sind die Eisenmetalle (vielleicht auch die in dieser Hinsicht noch sehr wenig erforschten Platinmetalle) von den anderen kathodisch abscheidbaren Metallen graduell so verschieden, daß ihr elektrochemisches Verhalten oft ein von jenen recht abweichendes und unter besonderen Gesichtspunkten zu betrachtendes ist, wie im folgenden mehrfach zu erörtern sein wird.

Die die Polarisation steigernde Wirkung von Kolloidstoffen oder hochmolekularen Kristalloiden dürfte darin ihre Deutung finden, daß diese von den auf der Kathode sich niederschlagenden Metallkristallen ähnlich adsorbiert werden, wie es bei sonstigen Kristallisationen gegenüber solchen Körpern die Regel ist (vgl. dieses Kapitel 1, f β), und daß dadurch immer einzelne, wechselnde Teile der Kathode mit schlechter leitenden Schichten sich bedecken, die kathodische Stromdichte sich also erhöht. Wir werden später (dieses Kap. 2, c) sehen, daß auch die an-

---

[1]) F. Foerster nach Versuchen von O. Mustad, Abhdlg. d. Bunsengesellschaft **2** (1909); A. Schweitzer, Z. Elektroch. **15**, 602 (1909); R. Schildbach, Z. Elektroch. **16**, 967 (1910).

[2]) J. Frueh, Dissert. Dresden 1911; F. Foerster und F. Blankenberg, Z. Elektroch. **12**, 564 (1907).

[3]) Vgl. N. Isgaryschew, Chem. Z. 1916, II, 211.

[4]) R. Schildbach, Z. Elektroch. **16**, 974 und 979 (1910).

odischen Polarisationssteigerungen, die man dort als Passivitätserscheinungen bezeichnet, bald durch Deckschichtenbildung, bald durch chemische Reaktionswiderstände veranlaßt sind; eine Passivität der ersteren Art haben wir früher (S. 230) die mechanische, eine solche der letzteren Art die chemische genannt. Im gleichen Sinne können wir auch die durch Deckschichtenbildung veranlaßte kathodische Polarisationssteigerung als mechanische von der oben erörterten auf Reaktionswiderständen beruhenden chemischen unterscheiden. Wie an der Anode unter Umständen chemische und mechanische Passivität gleichzeitig sich einstellen können, so ist es auch möglich, daß an der Kathode beide potentialsteigernden Wirkungen zusammen auftreten. Für die Beurteilung der Erscheinungen unter diesem Gesichtspunkt haben wir noch keine sicheren Untersuchungsmittel; aber es könnte wohl sein, daß sich das Zusammenwirken beider Arten von kathodischer Polarisation als verbreiteter herausstellt als man heute denkt. Denn aus den Komplexsalzen scheidet sich sehr oft der unlösliche Bestandteil mit dem Metall auf der Kathode ab, und es ist noch eine offene Frage, ob die an solchen Lösungen beobachteten starken Polarisationen nicht, wenigstens zum Teil, als mechanische anzusprechen sind[1]).

b) Einwirkung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung auf Umfang und Möglichkeit der kathodischen Metallabscheidung.

Für den Verlauf der elektrolytischen Metallabscheidung aus wässeriger Lösung sind als Kationen neben den Ionen der Metalle stets auch diejenigen des Wasserstoffs vorhanden. Deren Teilnahme an den kathodischen Entladungen wird möglich, wenn das zur Entwicklung des Wasserstoffs unter den herrschenden Versuchsbedingungen erforderliche Potential gleich oder niedriger ist als das zur Metallabscheidung notwendige. Das erstere hängt, wie im vorigen Kapitel gezeigt ist, außer von dem Potential des Wasserstoffs gegen die betreffende Lösung auch von dessen Ueberspannung an dem auf der Kathode befindlichen Metalle ab, und diese wieder ist auch für das gleiche Metall von dessen Oberflächenbeschaffenheit und in einem von dieser und der Natur des Metalles bestimmten Masse von der Stromdichte abhängig. Die zeitlichen Aenderungen der Ueberspannung des Wasserstoffs aber kommen bei gleichzeitiger Abscheidung von Metallen nicht in Frage,[2]) da sie ja durch die zeitliche Veränderung der wasserstoffentwickelnden Oberfläche bedingt sind, und die Kathodenoberfläche hier sich fortwährend erneuert. Der wechselnde Wert der Wasserstoffpolarisation sei, wie es oben (S. 313) schon geschah, mit η_H bezeichnet. Auch die Metallabscheidung verläuft, wie wir sahen, nicht immer streng reversibel; η_M bedeute die im Vergleich zur umkehrbaren Metallabscheidung erforderliche Mehrspannung. Seien der Lösungsdruck eines Metalles mit P, der während der Elektrolyse an der Kathode herrschende osmotische Druck seiner Ionen mit p, die entsprechenden Werte des Wasserstoffs mit P' und p' bezeichnet, so ist das zur Wasserstoffentwicklung unter diesen Umständen erforderliche Potential

$$\varepsilon_1 = \eta_H + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{p'},$$

und das zur Metallabscheidung notwendige

$$\varepsilon_2 = \eta_M + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p},$$

---

[1]) A. Hoeing, Z. Elektroch. 22, 286 (1916).
[2]) J. Frueh, Dissert. Dresden 1911.

wobei η_M häufig klein, unter Umständen auch gleich Null ist. Solange für eine Stromdichte D_2 der Betrag von ε_2 so niedrig liegt, daß die Stromdichte D_1, für welche ε_1 den gleichen Wert annehmen würde, gegen D_2 verschwindet, findet nur Metallabscheidung statt (Fall I); ist umgekehrt für eine Stromdichte D_1 der Wert von ε_1 so niedrig, daß dagegen die Stromdichte, für welche vielleicht ε_2 den gleichen Betrag annehmen würde, zu vernachlässigen ist, so entwickelt der Strom auch aus einer Metallsalzlösung nur Wasserstoff (Fall II). Würden schließlich ε_2 und ε_1 für Stromdichten von etwa gleicher Größenanordnung, D_2 und D_1 einander gleich, so finden beide Vorgänge nebeneinander statt, und zwar in dem Maße, daß für die angewandte Stromdichte wenigstens annähernd gilt: $D = D_1 + D_2$ (Fall III).

α) Fall I und II.

Der Fall I liegt, und zwar auch in stark mineralsaurer Lösung, für solche Metalle in den Lösungen ihrer einfachen Salze vor, die gegen diese schon in der Spannungsreihe edlere Potentiale zeigen als Wasserstoff am platinierten Platin in saurer Lösung. Nicht nur Silber, Quecksilber und Kupfer sind daher auch aus ihren sauren Lösungen mit theoretischer Stromausbeute fällbar, sondern auch die nur in kleiner Konzentration z. B. in schwefelsaurer Lösung zu erhaltenden Metalle wie Wismut oder Antimon bei Benutzung kleiner Stromdichte und lebhafter Elektrolytbewegung; letzteres z. B. aus seiner nur 0,023 Grammäquivalente Sb enthaltenden Sulfatlösung in 30 prozentiger Schwefelsäure bei 18° mit $D_K = 0{,}0013$ Amp./qcm. Da Fall I im Grunde dadurch bedingt ist, daß die Stromdichtepotentialkurve der Wasserstoffentwicklung für alle Werte von p' ganz außerhalb des Bereiches der Kurven für die Metallabscheidung liegt, kann er auch bei solchen unedleren Metallen eintreten, an denen die eben zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Ueberspannung erheblich über dem Gleichgewichtspotential der Metalle in verdünnter Lösung liegt. Denn dann ist die Bedingung

$$\eta_H + \frac{RT}{F} \ln \frac{P'}{p'} > \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} + \eta_M$$

jedenfalls für kleine Stromdichten und zu vernachlässigende Werte von η_M erfüllt. Die Ueberspannung am Blei und am Thallium genügt dieser Bedingung; ersteres wird daher im Bleisammler mit der bei dessen Ladung am Bleischwamm herrschenden kleinen Stromdichte mit quantitativer Stromausbeute gefällt, solange an der Kathode gesättigte Bleisulfatlösung erhalten bleibt, und auch das schon ziemlich unedle Thallium kann bei Gegenwart reichlicher freier Schwefelsäure aus seiner 0,3-normalen Sulfatlösung ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung kathodisch niedergeschlagen werden. Fall I bleibt aber immer nur so lange verwirklicht, als nicht die den Versuchsbedingungen entsprechende Grenzstromdichte (S. 288) für die Metallabscheidung überschritten wird. Tritt dies ein, so springt das Kathodenpotential von der Kurve der Metallabscheidung auf die der Wasserstoffentwicklung hinauf, Fall I geht in Fall III über, bei dessen Besprechung wir den dann eintretenden Erscheinungen näher nachgehen wollen.

Dies alles gilt nur unter der Voraussetzung, daß die $H^{\cdot}$-Entladung auch wirklich zur Entwicklung gasförmigen Wasserstoffes führt. Da sie aber auch (s. dieses Kapitel 1, d) unter Auflösung von Wasserstoff im Kathodenmetall oder, bei Gegenwart von Luft, unter Bildung von H_2O_2 (S. 345) bei Kathodenpotentialen erfolgen kann, die niedriger liegen als die zur H_2-Entwicklung erforderlichen, so kann eine Mitentladung von $H^{\cdot}$ auch unterhalb dieser Potentiale stattfinden. Da aber die Metalle fast immer nur sehr kleine H-Mengen zu lösen vermögen, auch die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser nur klein ist, so sind die auf solcherlei $H^{\cdot}$-Entladung

entfallenden Stromdichten nur geringe. Immerhin kann aber dadurch z. B. bei der Kupferabscheidung aus Sulfatlösungen die bei einer Stromdichte von 0,01 bis 0,02 Amp./qcm abgeschiedene Kupfermenge um 0,1—0,2 % zu niedrig ausfallen,[1]) oder es kann die in einer Wasserstoffatmosphäre mit theoretischer Stromausbeute verlaufende Silberabscheidung aus cyankalischer Lösung bei Luftzutritt erhebliche Fehlbeträge aufweisen.[2])

Fall II, bei dem aus Metallsalzlösungen sich an der Kathode nur Wasserstoff entwickelt, tritt ein bei solchen Metallen, welche selbst schon Wasser zersetzen, deren Gleichgewichtspotentiale also negativer sind als die in wässeriger Lösung noch mit Sicherheit zu ermittelnden. Hierher gehören die metallischen Elemente der kleinen Periode des periodischen Systems: Lithium, Beryllium, Natrium, Magnesium und Aluminium und die an diese sich anschließenden Untergruppen des Kaliums, des Calciums (Erdalkalimetalle), des Scandiums (seltene Erden). Dazu kommen die entsprechenden Untergruppen des Titans und wahrscheinlich auch das Vanadium sowie von der Untergruppe des Chroms Molybdän, Wolfram und Uran.[3]) Die Metallabscheidung bleibt in allen diesen Fällen auch aus, wenn statt saurer „neutrale“ Lösungen der genannten Metalle zur Elektrolyse angewandt werden. Obgleich hierbei letztere, z. B. die Lösungen der Sulfate oder Chloride von Aluminium oder Magnesium, in sehr beträchtlichen Konzentrationen der Metallionen, also mit hohem Betrage von p, anzuwenden sind, und der osmotische Druck der Wasserstoffionen im Wasser p' sehr klein ist, ändert sich auch dann nichts an den Erscheinungen. Denn bei einer Entladung von $H^{\cdot}$ aus dem Wasser bleiben die zugehörigen OH' an der Kathode zurück; da die Hydroxyde vieler der oben genannten Metalle in Wasser sehr schwer löslich sind, wird durch Eintritt der Wasserstoffentwicklung an der Kathode sehr bald das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindungen überschritten, und es scheiden sich daher bei der Elektrolyse von Aluminium-, Magnesium-, Cer-, Thorium-, Uran- und ähnlichen Salzen an der Kathode statt der Metalle deren Hydroxyde aus neutraler Lösung ab. Dadurch wird aber die Konzentration der Ionen dieser Metalle dicht an der Kathode sehr niedrig gehalten, und zwar um so wirksamer, je weniger löslich die Hydroxyde sind, und je höher die Stromdichte ist, von deren Steigerung man gerade am ehesten die Abscheidung auch unedler Metalle wenigstens aus ihren einfachen Salzen erwarten sollte,[4]) während für Komplexsalzlösungen natürlich solche Erwartung von vornherein nicht zu hegen ist.

Zum Unterschiede von den Hydroxyden der eben genannten Metalle sind die der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle in Wasser löslich. Da sie ähnlich stark wie deren einfache Salze dissoziiert sind, findet bei der Elektrolyse z. B. von Alkalisalzlösungen an der Kathode keine Verdünnung der Alkaliionen statt, dafür aber infolge der Anreicherung von Alkalihydrat während der Wasserstoffentwicklung eine beträchtliche Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration, die (S. 120) in 1-n-Alkalilauge auf 10^{-14} Grammionen Wasserstoff auf 1 Liter herabgeht. Ihr entspricht am platinierten Platin ein Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs von etwa $\varepsilon_h = -0{,}8$ Volt, und dieses würde, selbst wenn die Alkalilauge sich auf 10 fache Normalität an dieser Elektrode konzentrierte, nur um weniger als 0,058 Volt negativer werden. Auch bei kathodischer Polarisierung mit

---

[1]) Th. W. Richards, Ed. Collins und G. W. Heimrod, Z. phys. Ch. **32**, 328 (1900).

[2]) P. Farup, Z. Elektroch. **8**, 569 (1902); A. Brunner, Dissert. Zürich 1907, Z. Elektroch. **13**, 562 (1907).

[3]) Ch. A. Pierlé, Jour. Phys. Chem. **23**, 517 (1919) konnte unter keinen Umständen aus Uranlösungen metallisches Uran erhalten. Der Verf. hat das gleiche gefunden.

[4]) Aus gesättigter Aluminiumchloridlösung haben an einer außerordentlich rasch (mit 10 000 bis 15 000 Touren/Min.) rotierenden Kathode aus Messing S. A. Tucker und E. G. Thomssen (Trans. Am. Electrochem. Soc. **15**, 497 [1909]) mit hoher Stromdichte ganz kleine Mengen von Aluminium niederschlagen können.

höherer Stromdichte ist in der Tat am platinierten Platin kein wesentlich höheres Potential zur Wasserstoffentwicklung aus Alkalihydroxyd- oder aus Alkalisalzlösungen erforderlich; dies ist nur dadurch möglich, daß die Nachlieferung von Wasserstoffionen aus dem Wasser mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich geht, ein Umstand, der auch in den vorerwähnten Fällen der Nichtabscheidung unedlerer Metalle aus ihren neutralen wässerigen Lösungen sehr stark mitspricht. Weit höher als durch die Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration kann man aber das Kathodenpotential mit Hilfe der der Wasserstoffentwicklung entgegenstehenden Reaktionswiderstände treiben, doch dürften auch an Kathoden, welche starke Ueberspannung zeigen, kaum Potentiale von $\varepsilon_h = -2$ Volt erheblich überschritten werden. Noch viel unedleren Werten aber entsprechen die Gleichgewichtspotentiale der Alkalimetalle. Durch Ermittlung des Potentials einerseits von verdünnten Alkaliamalgamen gegen eine wässerige Alkalisalzlösung und andererseits des Potentialabstandes dieses Amalgams gegen reines Alkalimetall, der sich z. B. gegen eine Lösung der Alkalijodide in flüssigem Aethylamin messen läßt, bestimmte G. N. LEWIS[1]) die Potentiale von *Na* und *K* gegen $^1/_1$-*n*-Ionenkonzentration zu $\varepsilon_h = -3{,}3$ und $-3{,}5$ Volt. Danach darf es als ausgeschlossen gelten, daß reine Alkalimetalle oder die ihnen in der Potentiallage vermutlich ähnlichen Erdalkalimetalle aus wässeriger Lösung kathodisch abgeschieden werden. Die große Lebhaftigkeit, mit der sie Wasser zersetzen, spricht schon ohne weiteres hierfür. Anders werden freilich die Dinge, wenn statt der reinen Alkalimetalle an der Kathode deren Legierungen auftreten können, welche das Wasser langsamer zersetzen, und in denen die Alkalimetalle einen verminderten Lösungsdruck besitzen. Diese für die oben (S. 343) erwähnte Auffassung einer sekundären Wasserstoffentwicklung wichtigen Erscheinungen werden später eingehender besprochen werden.

β) Fall III für Metallabscheidung ohne erhebliche chemische Polarisation.

Der Fall III, daß an der Kathode Metallabscheidung und Wasserstoffentwicklung gleichzeitig stattfinden, kann aus Fall I sowohl wie aus Fall II hervorgehen, indem dort durch Aenderung der Versuchsbedingungen der Abscheidung des Metalles die des Wasserstoffs, hier der Abscheidung des Wasserstoffs die eines Metalles sich zugesellt; wir wollen erstere Erscheinung als Fall III a von der letzteren, Fall III b, unterscheiden. Fall III a entsteht aus Fall I, wenn die Grenzstromdichte der Metallabscheidung überschritten wird. Die dann eintretenden Vorgänge wurden schon bei der allgemeinen Besprechung elektrolytischer Vorgänge als Beispiel der gleichzeitigen Abscheidung von zwei Arten von Kationen erörtert (S. 291); es ergibt sich, daß nach Ueberschreitung der Grenzstromdichte der Metallabscheidung der über diese hinausgehende Teil der angelegten Stromdichte der Wasserstoffentwicklung zufällt. Da unter solchen Umständen die Metallsalzkonzentration in der Lösung klein ist und erfahrungsgemäß die dann vom Strome abgeschiedene Metalle pulverig oder schwammig ausfallen, so sind die Spannungen, welche die Wasserstoffentwicklung jetzt erfordert, solche, bei denen sie an den Metallen in diesem feinverteilten Zustande vor sich geht.

Fall III b kommt für die sauren Lösungen unedlerer Metalle wie Zink oder Kadmium in Betracht, wenn man ihre Elektrolyse mit einer aus edlerem Metalle, etwa aus Platin bestehenden Kathode beginnt. Er kann freilich gewöhnlich nicht

---

[1]) G. N. LEWIS und CH. A. KRAUS, Jour. Am. Chem. Soc. **32**, 1459 (1910) und G. N. LEWIS und F. G. KEYES, ebenda **34**, 119 (1912).

dadurch eintreten, daß durch Verarmung an Wasserstoffionen an der Kathode eine Grenzstromdichte für die Wasserstoffentladung überschritten wird; die große Nachbildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen aus dem Wasser, die wir vorhin kennen lernten, verhindert dies. Es kann also wesentlich nur durch die chemische Polarisation der Wasserstoffentwicklung das Kathodenpotential etwa in der sauren Lösung des unedleren Metalles so weit in die Höhe getrieben werden, daß das auch zur Abscheidung dieses Metalles erforderliche Potential erreicht wird. Je größer die Polarisation des Wasserstoffs an dem angewandten edleren Kathodenmetall ist, um so eher kann auf ihm auch aus stärker saurer Lösung ein unedleres Metall niedergeschlagen werden; so wird aus 2-*n*-H_2SO_4, 2-*n*-$ZnSO_4$ mit 0,01 Amp./qcm auf glattem Kupfer Zink abgeschieden, auf schwammigem Kupfer oder glattem Platin aber nicht.[1]) Wird in letzterem Falle die Acidität erheblich vermindert, so überzieht sich auch eine Platinkathode mit Zink. Dabei hilft noch ein besonderes Moment mit: Eine in saurer Zinklösung kathodisch polarisierte Platinkathode sollte sich, wie wir oben (S. 307) sahen, mit beiden Kationen ins Gleichgewicht setzen. Dabei belädt sie sich an ihrer Oberfläche mit Wasserstoff und löst in sich eine gewisse kleine Menge Zink auf. Ist das Kathodenpotential dem Gleichgewichtspotentiale des Zinks noch fern, so bleiben die so aufgenommenen Zinkmengen wegen ihrer Kleinheit ohne Wirkung auf das Verhalten des Platins. Kommen aber beide Potentiale einander näher, so können die in die Elektrodenoberfläche übergehenden Zinkmengen groß genug werden, daß sie, da Zink zur Aufnahme von Wasserstoff weit weniger befähigt ist als Platin, das von diesem für die Aufnahme von Wasserstoff verfügbare Volumen an der Kathodenoberfläche merklich verkleinern. Der Wasserstoff muß dann, damit die gleiche Menge wie vorher von der konstant gehaltenen Stromdichte abgeschieden wird, in der Elektrode auf höhere Konzentration gelangen: das Kathodenpotential steigt. Dadurch wird die Elektrode stärker mit Zink beladen, das Potential steigt weiter, und so geht es fort, bis reines Zink auf der Kathode sich befindet. Einen solchen Verlauf des Potentials hat D. Reichinstein[2]) mit Hilfe des Oszillographen an einer in 0,02-*n*-H_2SO_4, 3,4-*n*-$ZnSO_4$ befindlichen Palladiumkathode bei $D_K = 0{,}0065$ Amp./qcm festgestellt und zugleich nachgewiesen, daß nicht etwa eine Verminderung der $H^{\cdot}$ an der Kathode durch das Zinksulfat den allmählichen Potentialanstieg hervorruft, da er bei Gegenwart von Kaliumsulfat ausblieb. Es werden also dadurch, daß die Ueberspannung des Wasserstoffs an der reinen bzw. durch Aufnahme fremden Metalles ein wenig verunreinigten Oberfläche eines edleren Metalles in saurer Lösung auf Beträge gelangt, die das Gleichgewichtspotential eines unedleren Metalles gegenüber seiner in der Lösung anwesenden Ionen mindestens erreichen, auch unedlere Metalle aus saurer Lösung elektrolytisch abgeschieden.

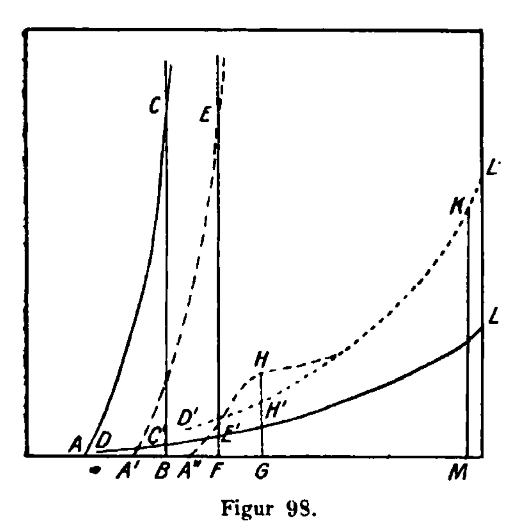
Durch diese Abscheidung erlangt aber die Kathode an ihrer Oberfläche das Verhalten des unedleren Metalles, und dieses wird jetzt bestimmend für den weiteren Verlauf der Elektrolyse. Welche Aenderungen dieser hierbei erleiden kann, zeigt das Beispiel, daß die Zinkabscheidung mit 0,01 Amp./qcm aus 2-*n*-H_2SO_4, 2-*n*-$ZnSO_4$, die am Platin ausbleibt, am Zink dank seiner hohen Ueberspannung mit 90 % Stromausbeute vor sich geht. Fall III b bildet also nur ein Uebergangsstadium zu dem, daß ein unedles Metall auf einer aus ihm bestehenden Kathode aus wässeriger, zumal saurer Lösung abgeschieden wird. Dieser soll als Fall III c bezeichnet werden.

Zu seiner Kennzeichnung ist die theoretisch nur zu erwartende Tatsache wichtig, daß an einem unedlen Metalle die kathodische Wasserstoffentwicklung

---

[1]) A. Beyer, Dissert. Dresden 1906.
[2]) Z. Elektroch. **16**, 934 (1910).

nicht eher beginnt, als bis das der Kathode erteilte Potential mindestens demjenigen gleich geworden ist, mit welchem die Kathode selbst in Lösung zu gehen strebt, also ihrem Gleichgewichtspotential gegen die betreffende Lösung.[1]) Die Stromdichtepotentialkurve der Wasserstoffentwicklung an einem unedlen Metalle wird also mindestens von dessenGleichgewichtspotential ausgehen, wenn ihr Ausgangspunkt nicht wie bei Blei und Thallium noch weit darüber hinaus liegt. Bei Zink und Kadmium fallen in schwefelsaurer Lösung beide Punkte nahe zusammen, und die Lage der Stromspannungskurven für die Metallabscheidung und die Wasserstoffentwicklung wird dann im wesentlichen etwa durch die Kurven *AC* und *DL* der Figur 98 veranschaulicht. Die erwähnten Metalle sind annähernd reversibel, wenn auch nicht ohne kleine Reaktionswiderstände, abscheidbar, für sie verläuft die Stromdichtepotentialkurve steil aufwärts, wofern nicht bei abnehmender Metallsalzkonzentration wachsende Konzentrationspolarisation die Steilheit der Kurve schließlich vermindert. Die Kurven der Wasserstoffabscheidung verlaufen, wie oben (S. 311) dargetan, an glatten Metallen nur in mäßiger Neigung gegen die Spannungsachse aufwärts, jedoch um so steiler, je rauher die Metalloberfläche ist. Findet gleichzeitig mit der Wasserstoffentwicklung Metallabscheidung statt, so darf die durch die Kristallisation des Metalles sich dauernd ändernde Oberfläche der Kathode als rauh gelten; da aber der Grad der Rauhigkeit kein sicher bestimmter ist, wird auch die Lage der Kurve der Wasserstoffentwicklung nicht genau bestimmt, sondern nur im allgemeinen gekennzeichnet sein. Mit abnehmender Metallkonzentration wird das sich abscheidende Metall immer kleiner kristallin, also immer rauher, und die Kurve der Wasserstoffentwicklung kann dadurch steiler werden, so daß beide Kurven für verdünntere Lösungen einander entgegenkommen.



Figur 98.

Wie Figur 98 lehrt, entspricht einem Kathodenpotential, das etwa durch den Punkt *B* bezeichnet sei, je ein Punkt auf jeder der beiden Kurven AC und *DL*; die zu diesen Punkten gehörigen Ordinaten *BC* und *BC'* ergeben die Werte d_1 und d_2 der Stromdichten, welche bei diesem Potential auf die Metallabscheidung bzw. die Wasserstoffentwicklung gleichzeitig entfallen, und $\frac{d_1}{d_1 + d_2}$ mißt die Stromausbeute der letzteren.

Gerade der Umstand, daß Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung in Fall III c bei allen Metallsalzkonzentrationen in irgendeinem Verhältnis nebeneinander verlaufen, unterscheidet ihn von Fall III a, der erst von gewissen begrenzten Metallkonzentrationen an aus Fall I sich entwickelt; gegenüber III a hat also III c eine gewisse Selbständigkeit. Während dort mit dem Uebergange von Fall I in III a das Potential von der Metallabscheidung auf das der Wasserstoffentwicklung hinaufspringt, und diese nunmehr das weitere Potential bestimmt, liegt im Falle III c für einen nachträglichen Anstieg des Kathodenpotentials kein Grund vor, solange die Metallabscheidung allein der Stromdichte genügen könnte und darum das Potential beherrscht, während die Wasserstoff-

[1]) Vgl. E. Mueller, Z. anorg. Ch. **26**, 1 (1900).

entwicklung sich ihr nur soweit zugesellt, als sie gleich leicht wie jene verlaufen kann, solange also die durch die Kurven *AC* und *DL* veranschaulichten Stromspannungsverhältnisse für beide Vorgänge vorliegen.

Das kann auch noch bei erheblicher Verminderung der Metallsalzkonzentration der Fall bleiben, wenn etwa die Stromspannungskurve der Metallabscheidung in die Lage *A'E* (Fig. 98) gelangt ist und die der Wasserstoffentwicklung vielleicht noch keine erhebliche Richtungsänderung durch vermehrte Rauhigkeit der Elektrode angenommen hat. Dann genügen, wie der Augenschein lehrt, etwa die Ordinaten $FE + FE'$ der gleichen Gesamtstromdichte wie $BC + BC'$, nur ist jetzt die Stromausbeute an Metall kleiner als vorher. Bei weiter abnehmender Metallkonzentration kann aber für die Metallabscheidung der Eintritt einer Grenzstromdichte auch hier nicht ausbleiben. Sei diese etwa durch *GH* gegeben, so sieht man, daß die Kurve der Wasserstoffentwicklung eine sehr erhebliche Aufrichtung erfahren haben müßte, damit bei dem zu *GH* gehörenden Potential die Summe der beiden Ordinaten der angelegten Stromdichte, also etwa der Summe $BC + BC'$ noch entspräche. Ist das aber, wie es gemäß den vorliegenden Beobachtungen scheint, nicht der Fall, und gelangt die Kurve der Wasserstoffentwicklung vielleicht nur in die Lage *D'L'*, so muß das Kathodenpotential von der Kurve der Metallabscheidung auf diese überspringen und auf ihr hinaufeilen, bis die Wasserstoffentwicklung dem von der Metallabscheidung nicht mehr zu befriedigenden Teile der Stromdichte genügen kann, was in unserer Figur etwa im Punkte *K* der Fall wäre, das Potential würde, um ihn zu erreichen, um den Betrag *GM* emporeilen müssen: in solcher Weise geht Fall III c in III a über.

Diesen Ueberlegungen entsprechen folgende Tatsachen: Bei der Abscheidung von Zinn und Kadmium aus ihren Ammoniumoxalatdoppelsalzen, die $^1/_{22}$ Grammatom der Metalle in 1 Liter enthalten, kann die Metallabscheidung bei $D_K = 0{,}0045$ Amp./qcm von einer 15 bis 30 % der Stromausbeute entsprechenden Wasserstoffentwicklung begleitet sein, ohne daß die Abscheidungspotentiale sich um mehr als wenige Zentivolt vom Gleichgewichtspotentiale der Metalle gegen die betreffende Lösung entfernen, ohne daß sie also die steil aufsteigenden Stromdichtepotentialkurven der Metallabscheidung verlassen.[1]) Aehnlich ist es in einer cyankalischen Kadmiumlösung, welche $^1/_{20}$ Grammatom *Cd* in 1 Liter enthält; für sie und für eine nur $^1/_{200}$ *Cd* enthaltende Lösung sind folgende Kathodenpotentiale und Stromausbeuten bei 18° in lebhaft bewegtem Elektrolyten beobachtet[2]):

D_K in Amp./qcm	$^1/_{20}$ Mol $CdCy_2$, $^3/_{10}$ Mol KCy		$^1/_{200}$ Mol $CdCy_2$, $^3/_{10}$ Mol KCy	
	ε_h in Volt	% Stromausbeute an *Cd*	ε_h in Volt	% Stromausbeute an *Cd*
0,0005	— 0,948	—	— 0,987	—
0,001	— 0,960	76	— 1,006	50—69
0,002	—	—	— 1,669	—
0,003	— 0,989	89	— 1,730	32
0,005	— 1,02	87	— 1,794	25

Trotz beträchtlicher Wasserstoffentwicklung bleiben also für die weniger stark verdünnte Lösung die Potentiale nicht fern dem bei $\varepsilon_h = -0{,}85$ Volt beobachteten Gleichgewichtspotential $Cd \,/\, ^1/_{20}\, CdCy_2$, $^3/_{10}\, KCN$ in 1 Liter und bewegen sich auf der steil ansteigenden Kurve der Kadmiumabscheidung aufwärts, wobei, infolge

[1]) J. FRUEH, Dissert. Dresden 1910, Abschn. C.
[2]) A. BRUNNER, Dissert. Zürich 1907, S. 51 ff.

der bei kleinen Stromdichten nur geringen Neigung der Kurve der Wasserstoffentwicklung am Kadmium, die Stromausbeute an Metall mit höherer Stromdichte steigt. Erst in der 10fach verdünnten Lösung springt bei gesteigerter Stromdichte das Potential auf die Kurve der Wasserstoffentwicklung über, und eine weitere Steigerung der Stromdichte hat einen Rückgang der Stromausbeute zur Folge. Aehnliches tritt auch in sehr verdünnter 0,04-*n*-Lösung von Zinksulfat ein.[1]) Aus alledem ergibt sich, daß die eine Metallabscheidung begleitende Wasserstoffentwicklung keineswegs immer eine wesentliche Aenderung des Abscheidungspotentials des Metalles veranlaßt.

Wie in saurer Lösung bei gleicher Stromdichte und Acidität aber abnehmender Metallkonzentration die Stromausbeute an Metall herabgeht, zeigen folgende Zahlen: sie beträgt für Zink in 2-*n*-H_2SO_4 bei 0,01 Amp./qcm und 20° z. B. für 2-*n*-$ZnSO_4$ 90, 0,25-*n*-$ZnSO_4$ 67, 0,06-*n*-$ZnSO_4$ 16% und sinkt dann rasch auf kleine Beträge und schließlich auf Null. In diesem Zustande tritt in saurer Lösung bei unedleren Metallen, für die das Zink als Beispiel dienen mag, eine Besonderheit auf. Das Zink hat ja die Neigung, sich von selbst in Säuren zu lösen. Die Möglichkeit zum merkbaren Hervortreten dieser Neigung auch unter kathodischer Polarisierung ist dann gegeben, wenn die Geschwindigkeit, mit der eine bestimmte Fläche auf der Kathode vorhandenen Zinks mit den benachbarten Wasserstoffionen reagiert: $Zn + 2H^{\cdot} \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + H_2$, annähernd gleich oder größer ist als die, mit der auf eben dieser Fläche Zink vom Strome abgeschieden wird. Da der erstere Vorgang ein langsamer ist, wird er zurücktreten, solange die Geschwindigkeit des letzteren infolge höherer Zinkkonzentration und größerer Stromdichte eine beträchtliche ist. Je mehr aber eine von diesen Größen oder beide sinken, um so mehr kann der chemische Vorgang an einer Zinkelektrode an Bedeutung zunehmen. Man könnte sich denken, daß aller an der Kathode auftretende Wasserstoff von ihm herrührte, also sekundär sich entwickelte, während der Strom nur immer das dabei in Lösung gehende Zink nebst mehr oder weniger des in der Lösung von vornherein vorhandenen Zinks niederschlüge. Dann dürfte das Kathodenpotential nur das der Zinkabscheidung bleiben. Sofern dies nicht der Fall ist, wird der Strom Wasserstoff primär abscheiden, und das Potential wird auf einen der hierfür erforderlichen Geschwindigkeit entsprechenden Wert sich einstellen, wobei aber immerhin ein Teil des Wasserstoffes sehr wohl sekundär abgeschieden sein kann. Wird nun bei abnehmender Metallionenkonzentration für Zink die Stromausbeute Null erreicht, so herrscht an der Kathode ein stationärer Zustand, in welchem der Strom die in der Zeiteinheit an der Kathode chemisch in Lösung gehende Menge von Zinkionen in der folgenden Zeiteinheit wieder abscheidet und zugleich so viel Wasserstoffionen, daß die Summe beider der Stromstärke entspricht. Dieser Zustand kann aber nur so lange aufrecht erhalten bleiben, als die Stromdichte über die ganze Kathode eine gleichmäßige ist. An Kathoden, welche sich mit kristallinen Metallen bedecken, ist das aber, jedenfalls auf die Dauer, wohl ausgeschlossen. Wenn nun an gewissen Stellen der Kathode eine verminderte Stromdichte sich einstellt, so muß schließlich sich hier mehr Zink lösen und mehr Wasserstoff sich entwickeln, als der Stromdichte entspräche. Dies muß aber, wenn es einmal eingetreten ist, immer rascher fortschreiten, da die Aufrauhung durch den chemischen Angriff an dieser Stelle die Kathodenoberfläche immer größer, die Stromdichte immer kleiner macht, bis schließlich das Grundmetall der Kathode bloßliegt. Da das Zink sich mit diesem oberflächlich legiert hatte, bleibt eine dünne Schicht feinverteilter, schwerer löslicher Legierung zurück, an der nun der Wasserstoff sich sehr leicht mit kleiner Spannung ent-

---

[1]) A. Beyer, Dissert. Dresden 1906, S. 71.

wickelt. Dadurch erhält jetzt dieser Teil der Kathode die höhere Stromdichte, und andere, vorher noch mit Zink bedeckte Teile eine verminderte Stromdichte, erfahren also das gleiche Schicksal wie jene, bis alles Zink sich gelöst hat, und nunmehr der Betrag der Wasserstoffentwicklung auf den der Stromstärke entsprechenden herabgeht. Da zugleich das Potential der ganzen Kathode sich stark erniedrigt, unterbleibt nun trotz der Vermehrung der Zinkkonzentration im Elektrolyten jede Wiederabscheidung von Zink.[1]) Diese Erläuterung lehrt, wann die auf den ersten Blick überraschende Erscheinung eintritt, daß ein Metall aus einer Lösung kathodisch abgeschieden wird, in der es sich freiwillig zu lösen vermag: Die Abscheidung kann nur dann vor sich gehen, wenn die Arbeitsbedingungen erlauben, daß sie schneller geschieht als die Wiederauflösung.

Bei abnehmender $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung geht unter sonst gleichen Bedingungen die Metallausbeute herauf, aber selbst in neutraler Lösung hört die Mitentladung des Wasserstoffs noch nicht völlig auf. Besonders deutlich tritt sie in verdünnter Zinksulfatlösung ein, zumal wenn durch erhöhte Temperatur die Dissoziation des Wassers vergrößert wird; bei $D_K = 0{,}005$ Amp./qcm entsteht daher in neutraler, 0,001-n-$ZnSO_4$-Lösung bei 90° neben der Metallabscheidung eine kräftige Wasserstoffentwicklung, und durch die von den $H^{\cdot}$ verlassenen OH' sehr bald eine beträchtliche Fällung von Zinkhydroxyd; man erkennt, wie Fall II hier den Grenzfall von III bildet. Auch in konzentrierterer neutraler Zinklösung bleibt diese Fällung nicht ganz aus, so daß man zur elektrolytischen Gewinnung rein metallischen, von Hydroxyd sich frei haltenden Zinks an der Kathode eine kleine Acidität aufrecht erhalten muß.

γ) Fall III für Metallabscheidung mit erheblicher chemischer Polarisation.

Bei den bisherigen Erörterungen von Fall III c wurde die Metallabscheidung nur als wesentlich von Konzentrationspolarisation beeinflußt angenommen. In besonders ausgesprochenem Maße aber kommt Fall III c zur Geltung, wenn nicht allein die Wasserstoffentwicklung, sondern auch die Metallabscheidung von chemischer Polarisation beträchtlich beeinflußt ist, die Stromdichtepotentialkurven beider Vorgänge nicht mehr den starken Richtungsunterschied aufweisen, wie in Figur 98, sondern einander wesentlich näher gekommen sind, oder gar ihre gegenseitige Lage vertauscht haben. Dann kann der Fall III c auch noch bei so erheblichem Anteile der Wasserstoffentwicklung an der Stromausbeute vor sich gehen, wie es sonst nur für Fall III a vorkommt.

Die Kupferabscheidung aus cyankalischer Lösung gehört hierher. Da deren Stromdichtepotentialkurve bei gewöhnlicher Temperatur und kleinem Cyankaliüberschuß von der Kurve der Wasserstoffentwicklung am Kupfer aus dem schwach alkalischen Elektrolyten ähnlich überschnitten wird, wie es oben (S. 298) Figur 85 für die Kurve der Kadmiumabscheidung aus cyankalischer Lösung zeigte, nimmt mit steigender Stromdichte die Metallausbeute ab, ohne daß es zu einem Hinaufeilen des Kathodenpotentials durch ein Grenzstromgebiet kommen kann. Da mit abnehmender Kupferkonzentration bzw. zunehmendem Cyankaliüberschuß die Kurve der Metallabscheidung immer gestreckter wird und sich immer mehr nach kathodischeren Potentialen verschiebt, hört schließlich die Kupferabscheidung aus cyankalischer Lösung ganz auf, während die Aufrichtung dieser Kurve bei höherer Temperatur die Erscheinungen denen bei annähernd reversibeler Metallabscheidung wieder näher bringt, und zumal bei mäßigem Cyankaliüberschuß die Abscheidung des Kupfers auch aus kleiner Konzentration zu einer leichten macht.

---

[1]) A. Beyer, Dissert. Dresden 1906, S. 17—28.

Ganz besonders und ganz allgemein gilt aber Fall III c für die kathodische Abscheidung der Eisenmetalle. Da hier die chemische Polarisation, wie oben gesagt, bei gewöhnlicher Temperatur sehr beträchtlich ist und zudem, wie wir noch sehen werden (dieses Kapitel 1, d), durch eine Wasserstoffbeladung der Eisenmetalle gesteigert wird, und da wieder mit steigender Temperatur η_M stark zurückgeht, andererseits auch die Polarisation der Wasserstoffentwicklung η_H an diesen Metallen keine besonders hohe ist, so ist bei niedriger Temperatur schon in schwach saurer Lösung die Stromausbeute an diesen Metallen keine bedeutende, wird aber durch Temperaturerhöhung sehr gesteigert. Folgende auf 1-normale Metallkonzentration in Sulfatlösung und $D_K = 0{,}009$ Amp./qcm bezüglichen Angaben erläutern dies:

Metall	Konzentration der freien H_2SO_4 in Aequiv./Liter	Stromausbeute in $^0/_0$ bei				
		$+1^0$	20^0	50^0	75^0	95^0
Ni	0,01	21	40 (16^0)	80	84	87
Co	0,03	76	73	94	—	—
Fe	0,0075	—	55	60	80	86

Die besonders starke Polarisation des Nickels und die erheblich schwächere des Kobalts macht sich deutlich bemerkbar, ebenso die im Vergleich mit Nickel und Kobalt unedlere Natur des Eisens; verglichen mit Zink und Kadmium sind aber auch bei Kobalt die Stromausbeuten bei gewöhnlicher Temperatur niedrig, denn diese Metalle sind selbst aus 0,1-*n*-schwefelsaurer Sulfatlösung dann noch mit fast der theoretischen Ausbeute abscheidbar.

Will man diese für die Eisenmetalle auch bei gewöhnlicher Temperatur erheblich verbessern, so muß die Ansäuerung eine sehr schwache sein. Man erreicht dies sehr zweckmäßig z. B. mit Borsäure, von der man 0,5 bis 2% dem Elektrolyten zusetzt. Die Dissoziationskonstante des Vorganges $H_3BO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2BO_3{}'$ ist $= 17 \cdot 10^{-10}$, woraus für eine 2% H_3BO_3 enthaltende Lösung die Konzentration der $H^{\cdot}$ sich von der Größenordnung 10^{-5} Grammäquivalent in 1 Liter ergibt. Da die Einstellung jenes Gleichgewichtes wieder eine sehr rasche ist, so wird jede durch die Entladungsvorgänge veranlaßte Beseitigung von $H^{\cdot}$ sofort wieder ausgeglichen; eine größere Menge solch schwacher Säure dient also zur Aufrechterhaltung auch sehr kleiner $H^{\cdot}$-Konzentrationen.

Erhalten die Lösungen der Salze der Eisenmetalle keinen Zusatz an freier Säure, stehen sie also nach ihrer $H^{\cdot}$-Konzentration dem Wasser sehr nahe, so können neben dem Metall die Wasserstoffionen des Wassers zur kathodischen Entladung gelangen. Bei unedleren Potentialen als $\varepsilon_h = -0{,}41$ Volt, dem Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs gegenüber dem reinen Wasser, ist diese Entladung möglich. Geschieht sie, so werden die von den $H^{\cdot}$ verlassenen OH' mit den Metallionen der Lösung Hydroxyde bilden, und deren Ausscheidung wird an der Kathode geschehen, sobald die Konzentration der OH' genügt, um eine Ueberschreitung des Löslichkeitsproduktes $c_{M^{\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^2$ zu veranlassen. Statt rein metallischer werden dann dunkle, oxydhaltige bzw. wesentlich aus Hydroxyd bestehende Niederschläge auf der Kathode sich bilden. Da durch die hohen Polarisationen bei der Abscheidung der Eisenmetalle die Kathodenpotentiale sehr leicht in das die $H^{\cdot}$-Entladung aus dem Wasser zulassende Gebiet fallen, so kann die kathodische Abscheidung aller dieser drei Metalle durch gleichzeitiges Ausfallen von Hydroxyd gestört werden. Dies wird für das gleiche Metall um so leichter eintreten, je schwerer an sich das Metall abscheidbar ist, je größer die seiner Abscheidung entgegenstehenden Reaktionswiderstände sind, je kleiner seine Konzentration und je größer die Stromdichte und vor allem je niedriger die

Temperatur ist. Ueber die Wirksamkeit dieser Einflüsse bei den einzelnen Metallen gibt die folgende Zusammenstellung Auskunft. Für die niedrigsten der angegebenen Temperaturen, bei denen rein metallische Abscheidung stattfindet, sind auch die dabei für $D_K = 0{,}009$ Amp./qcm bzw. für die sonst vermerkten Stromdichten herrschenden Kathodenpotentiale angegeben; selbstverständlich gelten alle Angaben für lebhaft bewegte, vom Luftsauerstoff abgeschlossene Lösungen.

Art und Konzentration der Lösung	der aus neutraler Lösung erhaltene Kathodenniederschlag ist bei			
	0°	18°	52°	75°
0,3-n-$NiCl_2$	stets oxydhaltig			
1,0-n-$NiCl_2$	stets oxydhaltig		metallisch bis hinauf zu $D_K = 0{,}0045$ Amp./qcm, $\varepsilon_h = -0{,}38$ Volt	stets metallisch
2-n-$NiCl_2$	stets oxydhaltig	metallisch bis hinauf zu $D_K = 0{,}0022$ Amp./qcm, $\varepsilon_h = -0{,}47$ Volt	stets metallisch	
5-n-$NiCl_2$	$\varepsilon_h = -0{,}547$ Volt, stets metallisch			
0,1-n-$CoCl_2$	stets oxydhaltig	$\varepsilon_h = -0{,}497$ Volt, stets metallisch		
1,0-n-$CoCl_2$	$\varepsilon_h = -0{,}497$ Volt, stets metallisch			
1,0-n-$FeSO_4$	stets oxydhaltig		$\varepsilon_h = -0{,}612$ Volt	stets metallisch

Die Potentiale, bei denen die $H^{\cdot}$-Entladung noch keine merkliche Hydroxydfällung veranlaßt, liegen selbstverständlich mehr oder weniger weit über $-0{,}41$ Volt, mit Rücksicht auf den auch hier nicht etwa zu vernachlässigenden Betrag von η_H und seine Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur.

Die große Temperaturempfindlichkeit der Abscheidungspotentiale der Eisenmetalle macht den auf den ersten Blick sehr auffallenden Gegensatz verständlich, daß das unedlere Zink erst aus sehr verdünnter Lösung und besonders leicht bei höherer Temperatur kathodisch als Hydroxyd gefällt wird, die edleren Eisenmetalle aber schon aus wesentlich stärkerer Lösung als das Zink und vornehmlich bei niederer Temperatur. Bei der Elektrolyse von Zinksalzlösungen besteht die wesentlichste Wirkung der Temperatursteigerung in der Erhöhung des Dissoziationsgrades des Wassers, es wird also durch Erleichterung der Wasserstoffentladung hier die Hydroxydabscheidung gefördert; bei der Elektrolyse der Eisenmetallösungen ist dieser Einfluß auch vorhanden, er wird aber weit überwogen durch die bei gesteigerter Temperatur sich einstellende Verminderung der chemischen Polarisation der Metallabscheidungen und deren dadurch bewirkte Begünstigung.

Den Eisenmetallen an die Seite stellt sich in seinem Verhalten bei der Elektrolyse vermutlich das Chrom, welches nur aus tunlichst konzentrierter (100 g Chrom in 1 Liter enthaltender) und möglichst schwach saurer Chromosulfat- oder -chloridlösung mit hoher Stromdichte (0,1 Amp./qcm) metallisch vom Strome abgeschieden wird[1]) während unter weniger günstigen Umständen Hydroxyde

[1]) R. Bunsen, Ann. Phys. [2] **91**, 691 (1850); B. Neumann, Z. Elektroch. **7**, 656 (1901); H. R. Carveth und W. R. Mott, Jour. phys. Ch. **9**, 231 (1905).

statt seiner gefällt werden; auch für die Abscheidung dieses Metalles erwies sich gesteigerte Temperatur als günstig. Da das Chrom kein wesentlich unedleres Potential als das Eisen hat, spricht dieses Verhalten dafür, daß vielleicht auch seiner kathodischen Abscheidung größere Reaktionswiderstände entgegenstehen. Eine nähere Untersuchung hierüber steht noch aus, ebenso über die Frage der elektrolytischen Abscheidung des Mangans, welche, auch stets von H_2-Entwicklung begleitet, nur aus höchstkonzentrierter und Chlorammonium enthaltender Chlorürlösung mit hoher Stromdichte (0,1 bis 0,2 Amp./qcm) gelingt (siehe Kap. 12, 3, k). Inwieweit nicht auch die Tatsache, daß es auch aus hochkonzentrierter Uranosalzlösung und bei weitgesteigerter Stromdichte bisher nicht möglich war, metallisches Uran kathodisch niederzuschlagen, und daß ähnliche Verhältnisse anscheinend beim Vanadium, Molybdän und verwandten Metallen vorliegen, auf chemischen Reaktionswiderständen beruhen, die ihre Abscheidung schwerer als die des Wasserstoffs aus dem Wasser machen, ist eine Frage, die mangels unserer Kenntnis der Gleichgewichtspotentiale dieser Metalle heute noch nicht beantwortet werden kann.

Wie bedeutend solche Reaktionswiderstände schon bei dem ihnen besonders stark unterliegenden Nickel anwachsen können, lehrt der Umstand, daß aus einer neutral gehaltenen und lebhaft bewegten Nickelammonoxalatlösung von $^1/_{18}$ Mol $[Ni(C_2O_4)_2](NH_4)_2 + {}^1/_6$ Mol $(NH_4)_2C_2O_4$ auch bei $D_K = 0{,}009$ Amp./qcm und bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur Nickelabscheidung nur mit kaum 1 % Stromausbeute vor sich geht, obgleich das Kathodenpotential z. B. bei 16° — 1,02 Volt beträgt.

c) Entstehung von Legierungen an der Kathode.

α) Legierungsbildung zwischen dem Metalle der Kathode und dem auf ihr sich abscheidenden Metalle.

Bisher wurde nur die kathodische Abscheidung reiner Metalle in Betracht gezogen. Die Erscheinungen ändern sich in mancher Hinsicht, wenn statt des reinen Metalles auf der Kathode Legierungen von Metallen entstehen, sei es daß diese vom abgeschiedenen Metalle mit dem Kathodenmaterial, sei es von mehreren gleichzeitig niedergeschlagenen Metallen gebildet werden.

In Legierungen besitzen sehr oft die Metalle, wie unten noch näher ausgeführt werden soll, eine durch den Vorgang der Legierungsbildung verminderte freie Energie, also eine kleinere Lösungstension, als im freien Zustande. Ein Elektrodenmetall, mit welchem das Metall des Elektrolyten eine solche Legierung bilden kann, erleichtert also, wie oben (S. 306) schon erörtert, dessen elektrolytische Abscheidung, wirkt depolarisierend auf diese.

In Gestalt solcher Legierungen können auch die elektronegativsten Metalle, die Alkali- und Erdkalimetalle einschließlich des Radiums,[1]) aus ihren wässerigen Lösungen elektrolytisch abgeschieden werden. Insbesondere die Alkalimetalle sind dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Quecksilber, Blei oder Zinn sehr leicht unter starkem, durch lebhafte Wärmeentwicklung sich kundgebendem Energieaustritt kristalline Legierungen geben, in denen ihre Lösungstension so herabgemindert ist, daß sie in ihnen viel weniger lebhaft als im freien Zustande Wasser zersetzen.

Seit Davy ist es bekannt, daß an einer Quecksilberkathode bei der Elektrolyse einer Alkalisalz- oder Alkalihydratlösung zunächst gar kein Wasserstoff auftritt, sondern nur Alkaliamalgam entsteht.[2]) Die Neigung des Quecksilbers zur Aufnahme von Alkalimetallen ist so groß, daß selbst das dem Kalium analoge

[1]) A. Coehn, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 811 (1904).
[2]) Vgl. Sv. Arrhenius, Z. phys. Ch. **11**, 805 (1893).

Ammonium in Gestalt eines leicht Ammoniak und Wasserstoff entwickelnden Amalgams elektrolytisch abgeschieden werden kann.[1])

Das Potential von Natriumamalgamen, welche einige Zehntelprozent Natrium enthalten, fanden F. Haber und M. Sack[2]) etwa 1,0 Volt negativer, als es eine Wasserstoffelektrode gegen die gleiche Natronlauge ist, d. h. das Potential des Natriums ist in diesen Amalgamen um nicht weniger als 1,5 Volt edler als am reinen Metalle. Bei der hohen Ueberspannung des Wasserstoffs am Quecksilber kann eine Kathode aus diesem Metalle sehr leicht auf Potentiale polarisiert werden, die zur Abscheidung des Natriums als Amalgam genügen. Auch erheblich natriumreichere Amalgame sind in ihren Potentialen, welche von der Verbindung Hg_4Na herrühren, nur wenig negativer als die genannten, an Hg_4Na noch armen Amalgame. Es ist deshalb bei einigermaßen hoher Stromdichte möglich, auch festes Natriumamalgam an der Kathode zu erhalten. Da die Verbindung Hg_4Na kristallisiert, genügt hierzu ein Natriumgehalt von nur 2,8 % in dem an der Elektrodenoberfläche vorhandenen Amalgam.

Elektrolytisch erzeugtes Alkaliamalgam vermag die in ihm durch die Elektrolyse aufgespeicherte freie chemische Energie nach Stromunterbrechung freiwillig wieder abzugeben, indem es in Berührung mit der wässerigen Lösung unter Wasserstoffentwicklung Alkalihydroxyd und Quecksilber gibt. Es ist ähnlich, als hätte man Zink aus saurer Lösung kathodisch abgeschieden und beliesse es nach Stromunterbrechung im Elektrolyten. Der Vorgang der Amalgamzersetzung verläuft mit begrenzter Geschwindigkeit; vermutlich wird er durch die Langsamkeit der Nachlieferung des Natriums aus dem Inneren des Quecksilbers an die Oberfläche darin noch gefördert. Anderenfalls wäre auch trotz der depolarisierenden Wirkung des Quecksilbers auf die Entladung der Alkaliionen keine merkliche Anreicherung des Alkalimetalles in der Kathode möglich; er verläuft um so schneller, je reicher das Amalgam an Alkalimetall ist. Auch während der Elektrolyse muß, da das Amalgam mit wässeriger Lösung in Berührung ist, diese Wiederzersetzung eintreten. Anfangs, wenn der Alkalimetallgehalt der Quecksilberkathode noch niedrig ist, zersetzt sich das entstehende Amalgam so langsam, daß noch keine Wasserstoffentwicklung sichtbar wird. Da es aber wegen seiner spezifischen Leichtigkeit an der Oberfläche der Kathode bleibt, reichert es sich hier bald so weit an, daß deutliche Wasserstoffentwicklung eintritt. Da der Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an der mit Alkaliamalgam beladenen Kathode kein anderer ist, als der der chemischen Wasserstoffentwicklung durch das Amalgam, kann jetzt auch ersterer stattfinden und wird auch vor sich gehen mit der zunächst nur geringen Stromdichte, mit welcher bei dem herrschenden Kathodenpotential an der vorliegenden Kathodenoberfläche Wasserstoff entwickelt werden kann. Dann bleibt es nur ein, freilich sehr großer, Anteil des Stromes, der neues Amalgam bildet, das Alkali reichert sich nur etwas langsamer weiter in der Kathode an. Damit aber wächst das Kathodenpotential weiter, sowie die Zersetzungsgeschwindigkeit des Amalgams und die Stromdichte, mit der der Strom unmittelbar Wasserstoff entwickeln kann, bis schließlich ein stationärer Zustand erreicht ist, in welchem ein Teil des Stromes in der Zeiteinheit soviel Alkaliamalgam neu bildet, als in der gleichen Zeit sich freiwillig zersetzt, während der Rest des Stromes unmittelbar Wasserstoff entlädt. Je schneller die Alkalizufuhr, je höher also die kathodische Stromdichte ist, um so höher wird der

---

[1]) Neuere Arbeiten hierüber: M. Le Blanc, Z. phys. Ch. **5**, 467 (1890); A. Coehn, Z. anorg. Ch. **25**, 425 (1900); **38**, 198 (1904); Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 811 (1904) und Z. Elektroch. **8**, 591 (1902); W. Kettembeil, Z. anorg. Ch. **83**, 213 (1904).

[2]) Z. Elektroch. **8**, 251 (1902); M. Sack, Z. anorg. Ch. **34**, 286 (1903); vgl. auch M. Reuter, Z. Elektroch. **8**, 801 (1902); R. Kremann und K. Ballig, Z. Metallkunde, **12**, 414 (1920), R. Kremann und A. Mehr, ebenda **12**, 444 (1920).

Alkalimetallgehalt in der Quecksilberoberfläche steigen. Deshalb ist hohe kathodische Stromdichte die Bedingung, unter welcher man z. B. bis zur Abscheidung der Kristalle von Hg_4Na in der Quecksilberoberfläche gelangen kann. Das gleiche kann man bei hinreichender Stromdichte durch Verwendung konzentrierter und sehr reiner Alkalihydrat- oder -chloridlösungen als Elektrolyt erreichen, da ihnen gegenüber die Zersetzung des Amalgams verhältnismäßig langsam vonstatten geht. So sind die festen Amalgame von *Cs*, *Rb*, *K*, *Na*, *Li*, *Ba* und *Sr* hergestellt worden.[1])

An Quecksilberkathoden erfolgt also die Elektrolyse der Lösungen von Alkalisalzen bzw. Alkalihydraten wenigstens zu einem erheblichen Teile sicherlich unter sekundärer Wasserstoffentwicklung. Die Erscheinungen gestalten sich hier durch Anreicherung von Alkaliamalgam in der Kathode analog, wie sie oben für die Zinkabscheidung aus saurer Lösung dargelegt wurden, wenn die Zinkkonzentration im Elektrolyten immer mehr abnimmt.

Besteht die Kathode statt aus flüssigem aus starrem Metall, so kann ihre Fähigkeit, Alkalilegierungen zu geben, nur von der äußersten Oberflächenschicht betätigt werden. Hier wird sich aber dann sehr schnell eine so alkalireiche Legierung bilden, daß sie auch alsbald nach Beginn der Elektrolyse sehr energisch mit Wasser reagiert; die nach Stromunterbrechung auf der Kathode verbleibende Menge der Alkalilegierung ist dann sehr gering. Daß tatsächlich auch an starren Kathoden, welche sich mit Alkalimetallen legieren können, vorübergehend solche Legierungen auftreten, konnten HABER und SACK[2]) folgendermaßen beweisen. Blei z. B. gibt mit Natrium Legierungen, deren Potentiale zwischen 4,5 und 6,1 % *Na* verhältnismäßig edel sind (0,6 bis 0,34 Volt positiver als *H* in $^1/_1$-*n*-Alkalilauge), bei höherem Natriumgehalt aber erheblich unedler (0,6 bis 1,0 Volt negativ gegen *H* in *n*-Alkalilauge) werden. Während jene mit Wasser nur träge reagieren, treten die letzteren, z. B. solche mit 8 % *Na*, in Berührung mit Wasser in sehr lebhafte Wechselwirkung, und der dabei freiwerdende Wasserstoff verstäubt Wolken feinverteilten Bleis in die Flüssigkeit. Polarisiert man nun eine Bleifläche in Alkalilauge kathodisch, so findet lebhafterer Stromdurchgang von einigen Milliampere/qcm erst statt, wenn sie etwa 0,75 Volt negativer als eine Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten ist; dabei wird die anfangs glatte Elektrode rauh. Offenbar ist es wieder die hohe Ueberspannung des Wasserstoffs am Blei, welche gestattet, ein Kathodenpotential zu erreichen, bei welchem Alkaliionen unter Bildung von Bleinatriumlegierungen entladen werden können; diese müssen hier aber nur in der äußersten Oberflächenschicht der Kathode verbleiben und erreichen hier sehr schnell einen Natriumgehalt über 6,2 %; dadurch ist das Kathodenpotential sowie die Fähigkeit der Elektrode gegeben, unter mechanischer Auflockerung des Bleis mit Wasser lebhaft zu reagieren. Steigert man an einer in Alkalilauge tauchenden Bleikathode die Stromdichte auf 0,3 bis 0 5 Amp./qcm, so wird das Kathodenpotential um 1,5 Volt und mehr negativer als Wasserstoff gegen *n*-Alkalilauge, und die jetzt auf der Kathode entstehende natriumreiche Legierung zersetzt sich mit Wasser unter den gleichen Erscheinungen wie ein dickeres Stück einer durch Zusammenschmelzen von Blei mit etwas größeren Natriummengen gewonnenen Legierung: die Kathode wird nicht nur oberflächlich gelockert, sondern der sich an ihr entwickelnde Wasserstoff führt dunkle Wolken zerstäubten Bleis von ihr fort in den Elektrolyten. Diese, in Alkalilaugen von nahezu beliebiger Konzentration eintretende, zuerst von G. BREDIG und F. HABER[3]) beobachtete Erscheinung zeigt sehr deutlich, wie an der Kathode Natriumlegierungen vom

[1]) W. KERP, Z. anorg. Ch. **17**, 284 (1898); W. KERP und W. BOETTGER, Z. anorg. Ch. **25**, 1 (1900); E. S. SHEPHERD, Jour. Phys. Chem. **7**, 29 (1903); G. SMITH und J. R. WITHROW, Jour. Am. Chem. Soc. **29**, 321 (1907); G. SMITH und H. O. BENNETT, Jour. Am. Chem. Soc. **31**, 799 (1909).

[2]) A. a. O.

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 2741 (1898); vgl. auch A. H. W. ATEN, Proc. d. Academie in Amsterdam XVIII, 1374 (1916).

Strom erzeugt werden und sich alsbald immer wieder unter Wechselwirkung mit Wasser von selbst zersetzen.

Ganz ähnliche Erscheinungen der oberflächlichen Auflockerung bei geringerer, der Verstäubung bei hoher Stromdichte zeigen in Alkalilauge auch Zinn, Wismut, ROSE sches Metall, Thallium, Antimon, Arsen; auch eine kleine Quecksilberkathode gibt bei sehr hoher Stromdichte (von 7 Amp./qcm) in Kalilauge nach anfänglich überwiegender Bildung von Kaliumamalgam bei der dann heftig eintretenden Wasserstoffentwicklung starke Bildung von Quecksilbernebeln im Elektrolyten. Auch Platin überzieht sich, und zwar besonders leicht bei hoher Stromdichte, als Kathode in Alkalilösungen allmählich mit Platinschwarz, während Anteile desselben von der Kathode abfallen.[1]) Auch das ist ganz das Verhalten, welches eine kurze Zeit in auf Rotglut erhitztes geschmolzenes Natrium getauchtes Platinblech aufweist, wenn es nachher in Alkohol gebracht wird: Dieser zerlegt die entstandene Platinnatriumlegierung unter Hinterlassung und teilweisem Losreißen von fein verteiltem Platin. Aehnliche Auflockerungserscheinungen sind endlich auch an Zinkkathoden beobachtet.

β) Legierungsbildung aus mehreren gleichzeitig vom Strome abgeschiedenen Metallen.

In einem erheblichen Maße können Legierungen des Kathodenmetalles mit einem vom Strome abgeschiedenen Metalle nur erzeugt werden, wenn dieses flüssig ist und dadurch dem von seiner Oberfläche aufgenommenen Fremdmetalle gestattet, immer wieder von dieser hinweg in das Innere der Kathode zu dringen und somit in ihr sich allmählich anzureichern. Es besteht aber noch ein anderer Weg, auf dem kathodisch Legierungen in größerem Maße erzeugt werden können: durch gleichzeitige Abscheidung mehrerer Arten von Metallionen.

Oben (S. 307) wurde schon darauf hingewiesen, daß bei Gegenwart mehrerer Arten von Kationen im Elektrolyten bei kathodischer Polarisierung streng genommen stets beide mit der Elektrode sich ins Gleichgewicht zu setzen suchen. Handelt es sich um die Kationen der Metalle M_1 und M_2, von denen M_2 das unedlere sei, und bezeichnen wir alle auf das gleiche Metall bezüglichen Größen mit dem gleichen Index wie das Metall, so sollte, wie wir sahen, wenn die Metallabscheidung reversibel verliefe und das Gleichgewicht sich einstellte, die Gleichung

$$\frac{RT}{n_1F}\ln\frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2F}\ln\frac{P_2}{p_2}, \text{ d. h. } \sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}}$$

durch die in den Kathodenniederschlag gleichzeitig übergehenden Metalle erfüllt werden. Durch Lösung von M_2 in M_1 kann dies geschehen, doch genügen hierzu schon verschwindend kleine Mengen von M_2. Soll aber eine Legierung, welche von beiden Metallen beträchtlichere Mengen enthält, vom Strome abgeschieden werden, sollen also sowohl auf die Abscheidung von M_1 wie auf die von M_2 merkliche Anteile des Stromes entfallen, so ist die Bedingung dafür die, daß das Kathodenpotential, welches die Abscheidung von M_1 mit dem auf sie entfallenden Anteil der Stromdichte verlangt, dem gleich ist, welches die Abscheidung von M_2 für den von ihr beanspruchten Teil der Gesamtstromstärke erfordert. Es muß also sein:

$$\eta_{M_1} + \frac{T}{n_1F}\ln\frac{P_1}{p_1} = \eta_{M_2} + \frac{RT}{n_2F}\ln\frac{P_2}{p_2},$$

wobei η_{M_1} und η_{M_2} für die auf die Abscheidung von M_1 und M_2 kommenden Anteile der Stromdichte gelten, p_1 und p_2 den bei diesen Stromdichten dicht

[1]) F. HABER, Z. anorg. Ch. **16**, 447 (1898).

an der Kathode herrschenden Ionenkonzentrationen von M_1 und M_2 entsprechen.

Seien zunächst η_{M_1} und η_{M_2} klein und einander annähernd gleich, so kann diese Gleichung erfüllt werden, dadurch daß p_1 oder dadurch daß P_2 stark vermindert wird, daß also im letzteren Falle Verhältnisse eintreten, wie wir sie in den oben erwähnten Fällen kennen lernten.

Der erste Fall tritt ein, wenn die Werte der Stromdichte und der Konzentrationen von M_1 in das Gebiet des Grenzstromes für die Abscheidung von M_1 führen. Alsdann schlägt der Strom, sofern nicht durch zu kleine Konzentration von M_1-salz in der Lösung der auf die Abscheidung von M_1 entfallende Anteil der Stromdichte zu stark zurücktritt, schwammige Massen nieder, die beide Metalle zugleich enthalten. Werden z. B. Lösungen, welche in wechselnden Mengenverhältnissen Kupfer- und Zinksulfat, aber insgesamt 1 Mol Sulfat in 1 l enthalten, mit der verhältnismäßig hohen $D_K = 0{,}1$ Amp./qcm elektrolysiert[1]), so werden, wenn das Atomverhältnis $Zn : Cu$ in der Lösung von 3 : 7 bis 16 : 1 geändert wird, rötlichgraue, schwarzgraue und schließlich hellgraue Massen kathodisch abgeschieden, in denen der Zinkgehalt stetig, nur langsamer als in der Lösung, ansteigt, z. B. für Lösungen mit $Zn : Cu = 1 : 1$, $2 : 1$, $4 : 1$ etwa 20, 38, 64 Gewichtsprozente beträgt. In diesen liegen nicht gröbere Gemische beider Metalle vor, sondern deutlich kristallisierte Gebilde von atomarer Durchdringung. Dies geht daraus hervor, daß einerseits die schwarzgrauen Massen unter dem Druck des Poliersteins messinggelbe Farbe annehmen, andererseits die zinkärmeren Niederschläge mit weniger als 20 Atomprozenten Zink ein weit edleres Potential als Zink besitzen und sich darin dem Kupfer nähern. Es sind also in der Tat Legierungen, die sich in diesen Fällen an der Kathode niederschlagen. Sie dürften ihrer Natur nach bezeichnend sein für alle in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur elektrolytisch erzeugten Legierungen. Ihre Bestandteile durchdringen sich zwar atomar, aber die gegenseitige Lagerung der Atome ist wesentlich durch die Bedingungen ihrer kathodischen Abscheidung, also durch äußere Momente bestimmt. Sie werden sich also in die Raumgitter ihres Kristallsystems regellos einordnen, da den Atomen bei den für die Elektrolyse wässerigen Lösungen gültigen Temperaturen die Beweglichkeit fehlt, um sich gleichmäßig in die Raumgitter einzulagern. Dadurch unterscheiden sich derartige Legierungen von solchen, welche sich aus dem Schmelzflusse als Mischkristalle abscheiden, und deren Atome bei genügend langsamem Erkalten hinreichend Zeit und Beweglichkeit besitzen, um zu einer ihren Mengenverhältnissen entsprechenden geregelten Verteilung im Raumgitter zu gelangen. Diese verhalten sich auch elektromotorisch anders als jene, indem für erschmolzene Zinkkupferlegierungen das Ruhepotential von dem des Zinks auf sehr viel edlere Werte springt, schon wenn in ihnen der Zinkgehalt unter 65 Atomprozent herabgeht (Kap. 11, 2, b, II).

Der zweite, bei annähernder Gleichheit von η_{M_1} und η_{M_2} für die kathodische Legierungsbildung mögliche Fall, daß P_2 stark vermindert wird, könnte dadurch verwirklicht werden, daß, wie G. Tammann[2]) gezeigt hat, in einem in atomarer Durchdringung vorliegenden Gemenge unedlere Metalle durch eine stärkere Zumischung eines edleren Metalles in der Betätigung ihres Lösungsdruckes stark beeinträchtigt werden, dieser also erheblich vermindert erscheint. Wenn dies auch, wie die oben erwähnten Beobachtungen an Zinkkupferlegierungen lehren, in elektrolytisch abgeschiedenen Gemengen nicht in dem starken Maße geschieht wie in den aus dem Schmelzfluß kristallisierten Legierungen, so ist doch diese Schutzwirkung auch bei den elektrolytischen Legierungen, wenigstens bei starkem Vor-

[1]) F. Sauerwald, Z. anorg. Ch. **111**, 263 (1920). Ueber ähnliche Erscheinungen in gemischten *Cu*- und *Cd*-Lösungen s. G. Tammann, Z. anorg. Ch. **107**, 226 (1919).

[2]) Z. anorg. Ch. **107**, 1 (1919).

wiegen des edleren Metalles, sehr beträchtlich und müßte, wenn sie wirklich depolarisierend auf die Abscheidung unedlerer Metalle zu wirken vermöchte, die kathodische Legierungsbildung zu einer sehr verbreiteten, die kathodische Trennbarkeit von Metallen oft ausschließenden Erscheinung machen. Es dürften sich dann z. B. Silber und Kupfer oder Gold und Kupfer, in deren Legierungen beträchtliche Mengen Kupfer der gedachten Schutzwirkung unterliegen, elektrolytisch nicht trennen lassen. Tatsächlich ist das aber sehr leicht und sehr weitgehend möglich. Man wird daraus zu schließen haben, daß die in einer fertigen Legierung durch die atomare An- und Uebereinanderlagerung zweier Metalle bedingte Verminderung des Lösungsdruckes unedlerer Metalle auf ihre kathodische Abscheidung keine depolarisierende Wirkung ausübt, daß also die durch die räumliche Einlagerung der Atome des unedleren Metalles zwischen denen des edleren bedingte Schutzwirkung keinem Gleichgewichtszustande des ersteren gegen die Lösung entspricht. Das ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß diese Schutzwirkung bei elektrolytischer Abscheidung doch immer erst ausgeübt werden könnte, nachdem das unedlere Metall in reinem Zustande, also bei dem zu seiner Reinabscheidung erforderlichen Potentiale, neben den Atomen des edleren abgeschieden wäre. Erst wenn das unedlere Metallatom in chemischer Bindung mit edleren Metallatomen und dadurch mit verminderter freier chemischer Energie, also verminderter Lösungsspannung abgeschieden wird, dürfte eine depolarisierende Wirkung eines edleren Metalles auf die Abscheidung eines unedleren möglich sein. Wäre es z. B. möglich, etwa die Lösung eines komplexen Alkaliquecksilbersalzes bei Potentialen zu elektrolysieren, die etwas unedler als die der Alkaliamalgame sind, so würde der Strom zweifellos diese Amalgame kathodisch abscheiden. Ein praktisch verwirklichter Fall dieser Art dürfte die Abscheidung einer 2,1 bis 2,6 % Magnesium enthaltenden Nickelmagnesiumlegierung sein, welche entsteht, wenn bei Gegenwart von Magnesiumsalzen aus einer Nickelsulfatlösung der Strom Nickel abscheidet[1]). Dabei bleibt, wenn der Elektrolyt dauernd durch $NiSO_4$ und $MgSO_4$ je etwa $^1/_1$-normal gehalten wird, für die gleiche Stromdichte die Zusammensetzung der Legierung konstant,[2]) ein Zeichen, daß keine der für ihr Zustandekommen maßgebenden Größen sich während der Abscheidung der Legierung ändert. Hierbei ist zwar die Voraussetzung, daß η_{M_1} und η_{M_2} klein und etwa gleich sind, nicht streng erfüllt, aber der höhere Wert von η_{M_1} in Nickellösungen kann allein nicht genügen, obige Gleichung für eine endliche, auf die Magnesiumabscheidung entfallende Stromdichte zu erfüllen, da reines Magnesium aus wässeriger Lösung überhaupt nicht abgeschieden werden kann. Nur durch chemische Bindung durch das sich abscheidende Nickel dürfte das Magnesium in den Kathodenniederschlag gelangen. In der Tat können beide die Verbindung Ni_2Mg bilden.

Sehr mannigfache Verhältnisse stellen sich ein, wenn η_1 und η_2 beträchtlich werden und verschiedene, zumal in wechselnder Weise von der Stromdichte beeinflußte Werte annehmen. Solche Erscheinungen liegen häufig in Komplexsalzlösungen vor, in denen auch p_1 und p_2 für ähnliche Gesamtmetallkonzentrationen sehr stark wechseln können. Der einfachste Fall ist der, daß durch das Zusammenwirken dieser Umstände die Abscheidungspotentiale zweier reinen Metalle innerhalb gewisser Grenzen der Stromdichte und Elektrolytkonzentrationen zusammenfallen. Er liegt vor bei gewissen komplexen Kupfer- und Zinnsalzen, aus deren Mischung der Strom dichte und glatte Legierungen von schöner Bronzefarbe abzuscheiden vermag.

Aus Lösungen, welche von den molekularen Gemischen $CuSO_4$, $8\,KCN$, $5\,KOH$ und $SnCl_4$, $K_2C_2O_4$ je $^1/_{10}$ /l enthalten, und von denen letztere soviel KOH zugefügt erhalten hat, bis sie klar geworden ist, werden Kupfer und Zinn bei $D_K = 5$ bis 6 ·

[1]) A. Coehn, Z. Elektroch. 8, 593 (1902). A. Siemens, Z. anorg. Ch. 41, 249 (1904).
[2]) C. Engemann, Dissert. Dresden 1911, S. 44.

10^{-3} Amp./qcm bei etwa gleichen Potentialen, $\varepsilon_h = -1{,}62$ bzw. $-1{,}56$ Volt, abgeschieden. Werden beide zu gleichen Volumen gemischt, so erhält man bei 40° und 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm schön rotgelbe, glänzende und ganz homogene Bronzeniederschläge. Dabei ist es für die Verhinderung nachträglicher Abscheidung von Zinnsäure notwendig, daß die Alkalität der Lösung durch KOH, nicht durch $NaOH$, erteilt wird. In ähnlicher Weise kann auch aus einer Lösung, die gleichzeitig Kaliumcuprocyanid und Natriumsulfostannat enthält (gleiche Volumina $m/_{10}$ [$CuSO_4$, 8 KCN, 5 KOH] und $m/_{10}$ [$SnCl_4$, 10 Na_2S], bzw. einer solchen in der KOH durch das billigere K_2CO_3 ersetzt ist), mit $D_K = 1{,}2$ bis $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm bei 40° sehr schöne goldglänzende glatte Bronze mit etwa 80% Cu abgeschieden werden; die Stromdichte muß hier höher sein als im ersten Falle, da bei kleineren Werten von ihr das Abscheidungspotential des Zinns noch etwas niedriger liegt als das des Kupfers, und dann nur Zinnabscheidung eintritt.[1]) Wenn hierbei eine Depolarisation der Abscheidung des einen Metalles durch das andere auch nicht hervortritt, so kann das daran liegen, daß zur Erzielung guter Bronzeniederschläge eine so erhebliche Mitabscheidung des hier schwerer abscheidbaren Kupfers erforderlich ist, daß zu diesem Zwecke dessen Abscheidungspotential voll erreicht sein muß. Bei dem großen Bindungsvermögen von Cu und Sn wäre aber auch eine Depolarisation möglich; sie könnte aber nur bei Bildung zinnreicherer Niederschläge hervortreten. Ob das der Fall ist, scheint noch nicht untersucht zu sein. Sehr schöne Bronzebildung können auch aus den Lösungen der komplexen Oxalate[2]) von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Sn^{\cdot\cdot}$ erhalten werden. Die Gleichgewichtspotentiale beider Metalle liegen hier noch um etwa 0,5 Volt auseinander; aber der Kupferabscheidung stehen bei gewöhnlicher Temperatur so bedeutende Reaktionswiderstände entgegen,[3]) daß bei kathodischer Polarisierung die erforderliche Annäherung der Potentiale unter günstigen Umständen erreicht wird. Diese Umstände sind hier freilich eng begrenzt und noch nicht genauer bekannt.

Noch etwas verwickelter liegen die Erscheinungen bei der in der Galvanostegie viel benutzten, dort noch näher zu beschreibenden kathodischen Abscheidung dichter, blanker Messingüberzüge aus den komplexen Cyaniden von Kupfer und Zink. In solchen bringt die verschieden starke Komplexität beider Salze das Gleichgewichtspotential des Kupfers dem des Zinks schon erheblich näher (S. 182). Dazu kommt, daß durch die besonders großen, der Abscheidung des Kupfers aus Cyanidlösungen entgegenstehenden Reaktionswiderstände (S. 298), bei gewöhnlicher Temperatur und bei Stromdichten von 1 bis $3 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm das Abscheidungspotential des Kupfers bis auf 0,2 Volt an das des Zinks für äquimolekulare Lösungen ($m/_{10}$ $CuCy$, 4 $m/_{10}$ KCy und $m/_{10}$ $ZnCy_2$ 4 $m/_{10}$ KCy) genähert wird. Enthält der Elektrolyt aber beide Salze zugleich im Verhältnis $Cu : Zn = 1 : 1$, so wird bei den genannten Stromdichten eine zinkhaltige, messinggelbe Legierung abgeschieden, in der $Cu : Zn$ etwa wie 4 : 1 sich verhalten, und zwar bei den zur Kupferabscheidung ausreichenden Potentialen, d. h. bei Potentialen, die noch edler sind als das Gleichgewichtspotential des Zinks gegen $m/_{10}$ $ZnCy_2$, 4 $m/_{10}$ KCy.[4]) Hier wird also die starke Verringerung von p_1 gegenüber p_2 und das beträchtliche Anwachsen von η_{M_1} gegenüber η_{M_2} noch unter-

---

[1]) W. D. Treadwell und E. Beckh, Z. Elektroch. **21**, 374 (1915); vgl. auch R. Kremann, C. Th. Suchy, J. Lorber und R. Maas, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **122**, 1479 (1914); D. R. P. 267718; die hier gegebenen Vorschriften für Bronzeniederschläge gaben den ersteren Forschern keine guten Ergebnisse.

[2]) B. E. Curry, Jour. Phys. Chem. **10**, 515 (1906); nach den Angaben dieser Mitteilung werden, wenigstens ohne weiteres, keine guten Ergebnisse erhalten (W. D. Treadwell und E. Beckh a. a. O.); unter gewissen, noch nicht sicher erkannten Bedingungen aber gelingt die Bronzeabscheidung sehr schön.

[3]) J. Frueh, Dissert. Dresden 1911, S. 60 u. 62.

[4]) F. Spitzer, Z. Elektroch. **11**, 345 (1905).

stützt durch eine etwa 0,2 Volt betragende Verminderung von P_2 durch eine depolarisierende Wirkung des Kupfers auf die Zinkabscheidung. Aendert sich im Elektrolyten das Verhältnis von *Cu* : *Zn*, so ändert es sich in gleicher Richtung auch im Niederschlage, der bei sehr starkem Vorwiegen des Zinks in der Lösung und bei $D_K = 0{,}12$ Amp./qcm grau- bis silberweiß von überschüssigem Zink erscheinen kann. Die abgeschiedenen Legierungen zeigen ein elektromotorisches Verhalten, ähnlich dem der aus Sulfatlösungen erhaltenen schwammigen Niederschläge, nur mit dem Unterschiede, daß sie sich schon bei etwa 50 % *Zn* sehr stark vom Potential des reinen Zinks entfernen[1]); sie sind also auch dem aus dem Schmelzfluß erhaltenen Messing nicht ohne weiteres zu vergleichen, aber wie dort dürfte jedenfalls bei den zinkärmeren Legierungen das Zink vom Kupfer chemisch gebunden sein. Wollte man dickere Messingniederschläge gleichbleibender Zusammensetzung kathodisch erhalten, so müßte man dafür Sorge tragen, daß im Elektrolyten die an der Kathode eintretenden Aenderungen stetig ausgeglichen würden.

Sehr interessante Eigenheiten zeigt die kathodische Legierungsbildung, wenn mindestens das edlere der dabei beteiligten Metalle auch schon in den Lösungen seiner einfachen Salze bei gewöhnlicher Temperatur starken Hemmungen bei seiner Abscheidung unterliegt, also den Eisenmetallen angehört, wenn also in äquivalenten Lösungen p_1 und p_2 einander annähernd gleich sind, η_{M1} aber in weit stärkerem Maße von der Stromdichte und Temperatur beeinflußt wird als η_{M2}. Erhalten z. B. Lösungen von Nickelsulfat oder von Ferrosulfat einen Zusatz von Zinksulfat, so werden bei gewöhnlicher Temperatur Legierungen von Nickel bzw. Eisen mit Zink niedergeschlagen, in denen das Zink stark überwiegt.[2]) So entstehen z. B. aus einer 0,5-*n*-$NiSO_4$, 0,5-*n*-$ZnSO_4$, 0,01-*n*-H_2SO_4-Lösung bei 18° und $D_K = 0{,}004$ bis 0,07 Amp./qcm zinkähnlich aussehende Legierungen mit 9 bis 14 % *Ni*, oder aus einer 2-*n*-$FeSO_4$, 0,7-*n*-$ZnSO_4$, 0,01-*n*-H_2SO_4-Lösung bei 20° und mit in weiten Grenzen wechselnder Stromdichte Legierungen mit weniger als 10 % *Fe*. Die Abscheidungspotentiale stellen sich dabei auf Beträge ein, die der Abscheidung reinen Zinks genügen würden, obgleich diese wie die Stromdichtepotentialkurven der Figur 96 zeigen, auch bei gewöhnlicher Temperatur wesentlich höher liegen, als die von reinem Nickel und Eisen selbst bei hoher Stromdichte. Am deutlichsten tritt das Wesen dieser Erscheinung hervor, wenn man Elektrolysen der erwähnten Art bei gesteigerter Temperatur vornimmt, wodurch, wie wir wissen (Fig. 97), der Abstand der Abscheidungspotentiale des Zinks von denen reinen Nickels oder Eisens noch erheblich gesteigert wird. Aus einer 0,5-*n*-$NiSO_4$, 0,5-*n*-$ZnSO_4$, 0,01-*n*-H_2SO_4-Lösung wird z. B. bei 80° und D_K bis 0,01 Amp./qcm eine nickelähnlich aussehende Legierung mit 70 bis 80 % *Ni* bei Potentialen in der Nähe von $\varepsilon_h = -0{,}5$ Volt abgeschieden, wie sie zur Abscheidung des Nickels allein etwa erforderlich wären. Ueberschreitet die Stromdichte aber 0,02 Amp./qcm, so springt das Potential auf Werte hinauf, die kathodischer als $-0{,}7$ Volt liegen, und die der Stromdichtepotentialkurve der Abscheidung von Zink etwa angehören würden, und der jetzt zinkähnlich aussehende Kathodenniederschlag enthält nur noch 30 bis 20 % *Ni*. Aehnlich liegt es beim Eisen, das aus 1,8-*n*-$FeSO_4$, 0,2-*n*-$ZnSO_4$, 0,01-*n*-H_2SO_4 bei 90° und D_K bis 0,02 Amp./qcm mit nur 3 bis 6 % Zink niedergeschlagen wird, während das Kathodenpotential die der Eisenabscheidung entsprechenden Werte zeigt. Wenn aber D_K über 0,025 Amp./qcm hinausgeht, zeigt

---

[1]) F. Sauerwald, Z. anorg. Ch. **111**, 269 (1920).

[2]) H. W. Toepffer, Z. Elektroch. **6**, 342 (1899); F. W. Kuester, Z. Elektroch. **7**, 257 (1900) und 688 (1901); E. P. Schoch und A. Hirsch, Jour. Am. Chem. Soc. **29**, 314 (1907), Z. Elektroch. **14**, 162 (1908); W. D. Treadwell, Dissert. Zürich 1909, Z. Elektroch. **17**, 883 (1911); W. von Escher, Dissert. Dresden 1912; F. Foerster, Z. Elektroch. **22**, 93 ff. (1916).

das Potential zur Zinkabscheidung erforderliche Werte, und der Kathodenniederschlag enthält nur noch 10 bis 20 % *Fe*. Die Eisenmetalle wirken also zunächst depolarisierend auf das Zink ein; durch den dabei in sie übergehenden, mit steigender Stromdichte wachsenden Zinkgehalt erfährt aber ihre Abscheidung fortgesetzt zunehmende Hemmungen. Sie kann dann schließlich bei immer größerer Stromdichte die Stromstärke nicht mehr befriedigen, so daß, gleichsam wie über ein Grenzstromgebiet hin, das Potential hinaufeilt, bis es einem von solchen Hemmungen freien Vorgange, hier dem der Zinkabscheidung, genügt, und dieses Metall der nach wie vor weiter entstehenden Legierung sich zugesellt. Die Beladung mit Zink erhöht also den Wert von η_{M_1} bei Nickel und Eisen sehr stark, wirkt also polarisierend auf die Abscheidung desjenigen Metalles, das durch seine depolarisierende Wirkung diese Beladung bedingt hat. Je höher der Zinkgehalt des Elektrolyten und je größer andererseits die Polarisation für die Abscheidung der Eisenmetalle ist, bei um so niedrigerer Stromdichte tritt dieser Uebergang ein; bei gewöhnlicher Temperatur ist selbst bei kleinem Zinkgehalt das erste Stadium kaum mehr wahrnehmbar.

Diese Erscheinungen lassen, wie oben schon betont (S. 356), keinen Zweifel darüber, daß die der Abscheidung der Eisenmetalle entgegenstehenden Reaktionswiderstände nicht im Elektrolyten, etwa in einer verzögerten Nachbildung der Ionen dieser Metalle aus Ionenhydraten, zu suchen sind, sondern dem Vorgange des Uebertritts des abzuscheidenden Ions in den Metallzustand angehören und den der kathodischen Wasserstoffentwicklung entgegenstehenden Hemmungen vergleichbar sind. Auch diese werden ja (S. 320) durch Aenderungen der chemischen Natur der Kathode stark beeinflußt.

Während die zinkreicheren Legierungen des Nickels oder des Eisens unter gegebenen Arbeitsbedingungen auch bei fortgesetzter Elektrolyse von gleichbleibender Zusammensetzung erhalten werden, komplizieren sich die Erscheinungen noch durch zeitliche Aenderungen in der Zusammensetzung der kathodisch abgeschiedenen Legierungen, wenn nur die beiden, durch hohe Polarisation ausgezeichneten Metalle Eisen und Nickel nebeneinander in der Lösung anwesend sind. Auch hier wird, obgleich das Nickel in reiner Form erheblich leichter abscheidbar als das Eisen ist, eine Nickel-Eisenlegierung mit weit mehr Eisen abgeschieden, als dem in der Lösung vorhandenen Mengenverhältnis beider Metalle entspricht.[1]) Ist z. B. in einer Lösung, welche 1 Grammäquivalent Metall in 1 Liter als Sulfat enthält, der Anteil des gelösten Metalles an Eisen 2, 10, 50 oder 75 %, so beträgt er in etwas größeren Mengen des Kathodenmetalles 13, 22, 72 und 89 % bei 50 °, $D_K = 0{,}0125$ Amp./qcm und der Acidität 0,03-n-H_2SO_4. Bei fortgesetzter Elektrolyse mit konstant gehaltener Elektrolytzusammensetzung geht der Eisengehalt der Legierung herunter, zunächst schneller, dann langsamer, um schließlich konstant zu werden. Aus einer Lösung, welche 1 Grammäquivalent Metall in 1 Liter und davon 2 % als Eisen enthält, werden z. B. bei $D_K =$ 0,0125 Amp./qcm, bei 20 ° und der Acidität 0,03-n-H_2SO_4 die ersten 0,04 g Legierung auf 100 qcm mit 24,6 % *Fe* abgeschieden, während die Schichten des Niederschlages, die sich abscheiden, wenn seine Menge von 0,4 bis 0,7 g auf 100 qcm wächst, nur noch 12,2 % *Fe* enthalten. Da der Eisengehalt die mechanischen Eigenschaften der Legierung beträchtlich ändert, entstehen in ihr durch den Wechsel in der Zusammensetzung der aufeinander folgenden Schichten mechanische Spannungen, welche die Ränder der Kathode nach der Anode hin biegen oder den Niederschlag in Stücken von seiner Unterlage abreißen und ihn zu Halbzylindern oder Schalen aufrollen, die nach der Anode zu offen sind: d a s M e t a l l

---

[1]) F. FOERSTER, Z. Elektroch. **4**, 162 (1897); C. ENGEMANN, Dissert. Dresden 1911; Z. Elektroch. **17**, 910 (1911); R. KREMANN, C. TH. SUCHY und R. MAAS, Sitzungsber. der Wiener Akad. d. Wissensch. **122**, 999 (1913).

blättert von der Kathode ab. Mit steigender Temperatur nähert sich das Verhältnis Eisen zu Nickel in der Legierung dem in der Lösung bestehenden, und es tritt auch seine Veränderlichkeit mit wechselnder Dicke immer mehr zurück und damit auch seine Neigung zum Abblättern. Die Gründe für die Aenderungen in der Zusammensetzung der unter konstanten äußeren Bedingungen sich abscheidenden Legierungen, insbesondere die dabei herrschenden Kathodenpotentiale sind noch nicht erforscht.

d) Vereinigung des kathodisch abgeschiedenen Wasserstoffs mit dem Kathodenmetall.

α) Die Abscheidung metallischer wasserstoffhaltiger Kathodenniederschläge.

Wie schon oben (S. 315) bei der Erörterung der kathodischen Wasserstoffentwicklung dargetan, nehmen zumal die Platin-[1]) und die Eisenmetalle bei ihrer elektrolytischen Abscheidung aus wässeriger Lösung Wasserstoff auf; die Entstehung der Palladium-Wasserstofflegierung auf diesem Wege war für uns von großer theoretischer Wichtigkeit. Eingehender ist der Vorgang der Entstehung der Wasserstofflegierungen auch bei den Eisenmetallen untersucht worden. Gemäß den hohen Kathodenpotentialen, die diese erfordern, beladen sie sich bei ihrer elektrolytischen Abscheidung so stark mit Wasserstoff, daß das so vom Strome niedergeschlagene Metall nach Stromunterbrechung ein weit unedleres Potential gegen die Lösung zeigt, als das mit ihr im Gleichgewicht befindliche Metall. Erst mit der Zeit und unter Austritt von Wasserstoff geht das Potential des Kathodenniederschlages stetig auf das Gleichgewichtspotential des Metalles herab, wie wir früher (S. 224 u. ff. und Fig. 59) schon gesehen haben. Während ihrer elektrolytischen Abscheidung befinden sich also die Eisenmetalle mehr oder weniger stark in einem Zwangszustande, den sie mit der Zeit freiwillig wieder zu verlassen vermögen.

Auch die Mitabscheidung des Wasserstoffes steigert ähnlich, wie es die des Zinks tut, ihrerseits wieder die Potentiale der Abscheidung der Eisenmetalle.[2]) Da jene durch Erhöhung der $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung an Umfang gewinnt, bedingt eine Ansäuerung der Lösungen der Eisenmetalle eine Steigerung von deren Abscheidungspotentialen über die für neutrale Lösungen erforderlichen hinaus. Weil aber die Aufnahmefähigkeit der Eisenmetalle für Wasserstoff eine sehr begrenzte ist, erreicht das Anwachsen des Abscheidungspotentials mit steigender $H^{\cdot}$-Konzentration sehr bald einen Höchstwert, und der Betrag der Polarisation bleibt weit geringer als der, den die Beladung mit Zink verursacht. Der Höchstwert der in sauren Lösungen erreichbaren Potentiale liegt um so weiter über den für neutrale Lösungen gültigen und wird bei um so kleinerer $H^{\cdot}$-Konzentration erreicht, je größer die Polarisation schon in der neutralen Lösung war, je niedriger also die Temperatur und die Metallsalzkonzentration ist: bei 0° oder 18° bringt z. B. ein Zusatz von 0,5 bzw. 2% Borsäure zur Lösung die Abscheidungspotentiale für Nickel aus 2-*n*- und 1-*n*-Chloridlösung auf ihre Höchstwerte, während bei 75° der Zusatz von 0,5% Borsäure fast unwirksam ist, und jetzt ein Zusatz von Salzsäure, der die Lösung 0,003-normal sauer macht, noch eine Erhöhung des Kathodenpotentials bei höheren Stromdichten veranlaßt, die 10 fache Menge an Salzsäure aber keine weitere Steigerung mehr hervorbringt; in

---

[1]) F. KOHLRAUSCH, Ann. Phys. [3] **63**, 423 (1898). — Die Angaben über den Wasserstoffgehalt auch anderer regulinisch abgeschiedener Metalle, wie z. B. des Kupfers, J. C. POGGENDORFF, Ann. Phys. [2] **75**, 337 (1848), bedürfen der Nachprüfung.

[2]) R. SCHILDBACH, Z. Elektroch. **16**, 967 (1910); M. SCHADE, Dissert. Dresden 1912. F. FOERSTER, Z. Elektroch. **22**, 93 (1916).

5-n-$NiCl_2$ aber ist bei 18° schon selbst ein Zusatz kleiner HCl-Mengen ohne Wirkung auf das Potential.

Die Beträge, um welche die Gegenwart kleiner Säuremengen in solchen Fällen das Abscheidungspotential steigern kann, lassen sich dort allgemeiner angeben, wo auch aus der neutralen Lösung oxydfreie Metallabscheidung unter sehr wechselnden Bedingungen erreichbar ist; bei Kobalt und unter Umständen beim Nickel liegt dies vor (S. 367). Die folgende Zusammenstellung zeigt solche Werte und zugleich die oben erörterte Regelmäßigkeit für eine 1-n-$CoCl_2$-Lösung und $D_K = 0{,}0045$ Amp./qcm:

Temperatur	Abscheidungspotential aus neutraler Lösung: ε_h in Volt	Das Abscheidungspotential wird unedler um Volt, wenn folgende Ansäuerung vorhanden ist:		
		0,5% H_3BO_3	2% H_3BO_3	0,003-n-HCl
1°	— 0,474	0,153	0,141	0,119
20°	— 0,415	0,061	0,129	0,132
50°	— 0,354	—	0,012	0,070
75°	— 0,317	—	—	0,043

Erheblich geringer, aber ganz in der gleichen Richtung gelegen, ist der Einfluß der $H^{\cdot}$-Konzentration auf die Abscheidung des Nickels.

Auch die polarisierende Wirkung von Zinksulfat auf die Abscheidung des Eisens aus seiner Sulfatlösung wird durch Gegenwart freier Schwefelsäure im Elektrolyten, also durch Wasserstoffbeladung der Kathode, unterstützt.[1]) Besonders bemerkenswert ist, daß auch die Kupferabscheidung aus Sulfatlösung, der nach Le Blancs oszillographischen Messungen recht merkliche Hemmungen entgegenstehen, durch Gegenwart reichlicherer Mengen freier Schwefelsäure beträchtliche, mit zunehmender Säurekonzentration wachsende Polarisation erfährt.[2])

Die Mengen Wasserstoff, welche die Eisenmetalle aufnehmen, werden vom Eisen[3]) zum Kobalt[4]) zum Nickel[5]) immer kleiner; sie werden für das gleiche Metall größer mit Zunahme des zur Herstellung der Metallniederschläge erforderlichen Kathodenpotentials, also vor allem mit sinkender Temperatur und steigender Stromdichte. Sehr wichtig ist es, daß die Wasserstoffgehalte der bei der gleichen Elektrolyse aufeinander folgenden Metallschichten anfangs stark, später langsamer abnehmen, um schließlich konstant zu werden. Folgende Zusammenstellung gibt etwas näheren Aufschluß über die in elektrolytisch niedergeschlagenen Eisenmetallen gefundenen Wasserstoffgehalte:

Eisen 2,2 bis 2,3-n-$FeSO_4$, 0,05-n-H_2SO_4 D_K 0,016 Amp./qcm			Kobalt 1-n-$CoCl_2$, 0,03-n-HCl D_K 0,0125 Amp./qcm		Nickel 1-n-Ni-Cl_2, 0,03-n-HCl D_K 0,0125 Amp./qcm		
Elektrolysendauer	H-Gehalt bei 18°	H-Gehalt bei 75°	Elektrolysendauer	H-Gehalt bei 18°	Elektrolysendauer	H-Gehalt bei 18°	H-Gehalt bei 75°
3 Std.	0,085%	0,0096%	6 Std.	0,017%	7 Std.	0,0035%	0,0014%
5 „	0,064%	0,0098%	12 „	0,009%	35 „	0,0025%	—

[1]) W. v. Escher, Dissert. Dresden 1912, S. 41—52; F. Foerster, Z. Elektroch. **22**, 99 (1916).
[2]) R. Goebel, Dissert. Dresden 1912, S. 52—60; D. Reichinstein und A. Zieren, Z. Elektroch. **19**, 530 (1913).
[3]) R. Lenz, Ann. Phys. [2] Ergänzungsbd. **5**, 242 (1871); F. Haber, Z. Elektroch. **4**, 410 (1898); H. Lee, Dissert. Dresden 1906; F. Foerster, Abhdlg. d. Bunsenges. **2** (1909).
[4]) M. Raessler, Dissert. Dresden 1913.
[5]) W. Roemmler, Dissert. Dresden 1908.

Der größte Wasserstoffgehalt im Elektrolyteisen, 0,1 %, wurde bisher bei 18° mit $D_K = 0,03$ Amp./qcm erreicht, während für die gleiche Temperatur bei $D_K = 0,0009$ Amp./qcm aus einer mit $NaHCO_3$ äußerst schwach sauer gehaltenen Lösung ein Eisen mit nur 0,003 % H erhalten wurde. Je kleiner der Wasserstoffgehalt im Eisen ist, um so geringer hat sich auch seine relative Veränderlichkeit gezeigt. Aehnliches gilt wahrscheinlich auch für Kobalt und Nickel.

Im engen Zusammenhange mit dem zeitlichen Rückgange der Wasserstoffbeladung ist bei Eisen und Nickel ein solcher auch im Abscheidungspotential beobachtet; auch dieser ist um so stärker und braucht um so längere Zeit, um auf einen konstanten Endwert zu führen, je stärkere Polarisation die Metallabscheidung nach den Versuchsbedingungen erfährt. Bei Eisen z. B. ist für $D_K = 9 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm in $^1/_1$-n-$FeSO_4$, 0,0025-n-H_2SO_4 bei 20° der Potentialabfall 20, bei 75° 5 Millivolt und das Potential nach 15 bzw. 12 Minuten konstant; bei Nickel beträgt er in 1-n-$NiCl_2$ + 2 % H_3BO_3 bei $D_K = 4,5 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm und 0° 22, in 1-n-$NiCl_2$, 0,003-n-HCl bei $D_K = 1,1 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm und 18° 4 Millivolt und ist dort in 15, hier in weniger als 10 Minuten durchlaufen.

Die Aufnahme von Wasserstoff verändert die mechanischen Eigenschaften der Metalle sehr bedeutend, sie macht sie hart und spröde. Die Abnahme des Wasserstoffgehaltes in den aufeinanderfolgenden Schichten bedingt mechanische Spannungen zwischen ihnen, welche ein Abblättern oder Abrollen des Niederschlages ganz ähnlich, wie es für die Eisen-Nickellegierungen beschrieben ist, veranlassen oder eine Krümmung der Kathode mit der konkaven Seite nach der Anode zu. Alle Momente, wie verringerte Stromdichte oder gesteigerte Temperatur, welche der Ungleichförmigkeit des Wasserstoffgehaltes entgegenwirken, verhindern das Abblättern, so daß man zur Erzielung beliebig starker elektrolytischer Niederschläge von Eisen und Kobalt mit nicht allzu kleiner Stromdichte gesteigerte Temperatur, z. B. von 75°, zu Hilfe nehmen muß. Der sehr geringe Wasserstoffgehalt des Elektrolytnickels läßt bei ihm diese Störung auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht hervortreten, natürlich sofern der Elektrolyt ganz eisenfrei ist. Aber bei 0° und sehr verdünnter Nickelchloridlösung und stets bei gewöhnlicher Temperatur und ammoniakalischer Nickellösung, aus der die Metallabscheidung besonders hoher Potentiale bedarf, tritt auch hier das Abblättern ein.

Die Erscheinung, daß die elektrolytisch niedergeschlagenen Eisenmetalle sich während ihrer kathodischen Abscheidung zusammenziehen, haben V. Kohlschuetter und seine Mitarbeiter [1]) näher verfolgt, indem die zeitlich anwachsende Krümmung gemessen wurde, die eine dünne Platinlamelle erfährt, während Nickel auf ihr kathodisch niedergeschlagen wird. Es ergab sich, daß die Krümmung mit dem Augenblick einsetzt, in dem die Kathode mit einer Nickelschicht überzogen ist, und von da ab stetig zunimmt, daß sie mit gesteigerter Stromdichte und abnehmender Nickelkonzentration größer wird, und in neutraler Lösung klein, bei kleiner Acidität am stärksten ist und mit zunehmender Acidität (zugleich mit der Stromausbeute) sich vermindert. Auch mit steigender Temperatur geht sie zurück, sowie dann, wenn der das Nickel abscheidende Gleichstrom mit Wechselstrom überlagert wird, wobei — dank der Passivität des Nickels — die Stromausbeute nur mäßig zurückgeht. Bei gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung ist die Krümmung geringer, als wenn diese ausbleibt. Im letzteren Falle kann die Durchbiegung zunächst gering sein, dann aber sprunghaft ansteigen, um schließlich in gewöhnlicher Weise weiter zuzunehmen; sie kann also Verzögerungen erfahren. Ferner hängt

---

[1]) V. Kohlschuetter und E. Vuilleumier, Z. Elektroch. **24**, 300 (1918); H. Staeger, Helv. Chim. Acta **3**, 584 (1920); V. Kohlschuetter, ebenda **3**, 614 (1920).

die Krümmung von der Struktur des Niederschlages ab: sie ist geringer, wenn dieser feinkörnig und nicht mehr glatt erscheint.

Ueberblickt man die Gesamtheit dieser Erscheinungen, so erkennt man, daß die Abscheidungspotentiale und die in den niedergeschlagenen Metallen herrschenden inneren Spannungen einander parallel laufen und um so höher sind, je mehr für das Metall die Möglichkeit besteht, gleichzeitig mit ihm entladenen Wasserstoff in sich aufzunehmen. Da dieser in Gestalt von Zwangszuständen von gesteigerter freier Energie in die Metalle übertritt, geht man nicht fehl, in der gleichzeitigen Wasserstoffentladung und der dadurch je nach Umständen mehr oder weniger bewirkten Wasserstoffbeladung der Eisenmetalle die Ursache der besonders hohen Polarisation bei ihrer elektrolytischen Abscheidung zu erblicken.[1])

Mit den Aenderungen in der Krümmung der mit Nickel überzogenen Kathoden und in den Abscheidungspotentialen vollzieht sich auch eine bemerkenswerte Aenderung in der Struktur der Nickelniederschläge, wie hier, einem späteren Abschnitt vorgreifend, bereits hervorgehoben werden muß. Während die unter geringer Polarisation aus konzentrierten oder aus heißen Nickellösungen erhaltenen Nickelniederschläge gleich denen anderer elektrolytisch erzeugter Metalle dem bloßen Auge schon kristallin, also matt und körnig erscheinen, zeigen zumal die ersten, unter hoher Polarisation und mit starker Neigung zu späterer Krümmung abgeschiedenen Nickelschichten ein äußerst fein verteiltes Gefüge, häufig ein spiegelndes Aussehen. Dieses aber geht bei fortschreitendem Dickenwachstum der Niederschläge in ein immer gröberes und matter erscheinendes Gefüge über; es steht solchem umso näher, verwandelt sich umso leichter in dieses, je weniger günstig die Bedingungen der Elektrolyse einer hohen Polarisation sind. Diese Strukturänderungen begleiten die zeitlichen Aenderungen des Abscheidungspotentials und der Krümmungsneigung. Die Niederschläge von feinstem Gefüge sind von den gröberen dadurch ausgezeichnet, daß sie sich weit leichter in Säuren lösen und bei Nickel wie bei Kobalt in sehr gesteigertem Maße die Fähigkeit besitzen, die Umsetzung $2\,CO \rightarrow C + CO_2$ bei höherer Temperatur katalytisch zu beschleunigen.[2]) Ersteres entspricht dem erhöhten Eigenpotential dieser wasserstoffhaltigen Form (S. 229), letzteres der durch ihre große Oberflächenentwicklung bewirkten Erhöhung ihres Adsorbtionsvermögens.

Zur Deutung dieser Zusammenhänge nimmt Kohlschuetter an, daß es die Besonderheit der Eisenmetalle ist, zunächst in stark disperser Form von verhältnismäßig hoher freier Energie vom Strome abgeschieden zu werden. Diese stellt er sich als in ihrem Bestande gestützt durch den Wasserstoff als Dispersionsmittel vor, und zwar durch die Wasserstoffhaut, die er als Folge der stets jene Metallabscheidung begleitenden Wasserstoffentladung auf der Kathode annimmt und zugleich als die Ursache der hohen Polarisationswerte bei der Abscheidung dieser Metalle. Dieses hochdisperse System strebt mit begrenzter Geschwindigkeit, in die dichtere, gewöhnliche Form der Eisenmetalle überzugehen; dabei zieht es sich zusammen, vermindert seine freie Energie, also sein Potential und gibt Wasserstoff frei. Je mehr von der normalen Form vorhanden ist, um so mehr wirkt — wie es auch sonst an hochdispersen Systemen beobachtet ist — als Anregungskern für die Verdichtung der primären Form; die übereinander sich ablagernden Metallschichten haben also ein immer kleineres Volumen, bewirken also eine Zusammenziehung und Potentialverminderung; auch die — unter Umständen verzögerte — Bildung von Wasserstoffbläschen befördert die Umwandlung durch Verminderung des Dispersionsmittels. Momente, welche den Umwandlungsvorgang beschleunigen oder ihm Zeit gewähren, werden also das Potential, die Durchbiegung und die Wasserstoffbeladung vermindern.

---

[1]) F. Foerster, Z. Elektroch. 22, 96 (1916).
[2]) V. Kohlschuetter und A. Naegeli, Helv. Chim. Acta 4, 45 (1921).

Diese Auffassung wird also in ihren Folgerungen den Tatsachen durchaus gerecht. Das beweist aber noch nicht die Richtigkeit der Grundannahme, daß das Auftreten der als Dispersionsmittel gedachten Wasserstoffhaut die Ursache für die hohe Polarisation bei der Abscheidung der Eisenmetalle ist, zumal hierbei die Parallelität zwischen der Trägheit der Potentialeinstellung der Eisenmetalle einerseits und andererseits ihre Neigung zur chemischen Passivität an der Anode mit den hohen kathodischen Polarisationen dieser Metalle nicht zum Ausdruck kommt. Die Frage ließe sich vielleicht entscheiden, wenn untersucht würde, ob bei Ueberlagerung mit Wechselstrom, wie es im Sinne der Annahme Kohlschuetters der Fall sein müßte, die hohe kathodische Polarisation bei der Nickelabscheidung ganz verschwindet oder nicht, wie zu vermuten ist, nur im wesentlichen die zeitlichen Aenderungen des Abscheidungspotentials durch das unter diesen Umständen beschleunigte Zurückgehen der ersten hochdispersen Abscheidung des Nickels verschwinden.

Das Wesentliche an den bisherigen Ergebnissen der Kohlschuetterschen Untersuchungen dürfte in dem Nachweise liegen, daß unter Mitwirkung gleichzeitig abgeschiedenen Wasserstoffes die Eisenmetalle bei Bedingungen, unter denen ihre Abscheidung besonders starker Polarisation unterliegt, primär in einer hochdispersen Form kathodisch niedergeschlagen werden, die von selbst mit beschränkter Geschwindigkeit durch eine Art von Rekristallisation in eine weniger disperse Form überzugehen vermag. Es ist sehr wohl denkbar, daß die primäre hochdisperse Abscheidungsform auch durch Hydride der Eisenmetalle gebildet werden kann. Dann könnten auch die oben erörterten bei Gegenwart von Zinksalzen hervortretenden Erscheinungen ihre Deutung finden, wenn man annimmt, daß die durch die depolarisierende Wirkung der Eisenmetalle zunächst entstehenden Zinklegierungen besonders beständige Hydride geben, welche sich infolge ihrer Beständigkeit im Kathodenniederschlage anreichern und dadurch die in diesen Fällen besonders hohe Polarisation veranlassen könnten.

Der hohe Dispersitätsgrad an sich braucht so hohe Polarisationen, wie die bei der Abscheidung der Eisenmetalle auftretenden, nicht zu veranlassen. Denn, wie wir sehr bald sehen werden, können auch andere Metalle an der Kathode primär in hochdispersen Formen abgeschieden werden. Diese zeigen dann aber, soweit bisher hierüber Messungen vorliegen, nie die hohen Mehrbeträge an freier Energie, wie sie den primären Formen der Eisenmetalle durch den Wasserstoff erteilt werden.[1])

Ein Metall, welches ebenfalls bei seiner elektrolytischen Abscheidung sehr zum Abblättern neigt, und dabei auch wasserstoffhaltig auftritt, ist das Chrom.[2]) Sehr wahrscheinlich ähnelt es in seinem elektrochemischen Verhalten sehr den Eisenmetallen, doch liegen nähere Untersuchungen in dieser Richtung noch nicht vor. Solche wären auch für die kathodische Abscheidung der Platinmetalle sehr erwünscht.

β) Entstehung gasförmiger Hydride.

Wird Wasserstoff an Kathoden aus solchen Elementen entwickelt, die gasförmige Hydride zu bilden vermögen, so entstehen diese Verbindungen, wie sie auch sonst aus den Elementen und nascentem Wasserstoff sich bilden. Gleiches tritt ein, wenn solche Elemente kathodisch unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung niedergeschlagen werden. Da die gasförmigen Hydride sich meist leicht freiwillig in ihre Elemente zersetzen, ist ihre Entstehung der der vorbeschriebenen

---

[1]) Die bei manchen Metallen beobachteten allotropen Formen zeigen (vgl. S. 184) nur sehr kleine Potentialunterschiede.

[2]) H. R. Carveth und B. E. Curry, Jour. Phys. Chem. 9, 353 (1905).

Wasserstofflegierungen ähnlich, insofern auch hier Zwangszustände durch den nascenten Wasserstoff geschaffen werden. Der Bildung der flüchtigen Hydride wird demgemäß meist durch gesteigerte Stromdichte Vorschub geleistet.

Platinkathoden, die mit dünnen Schichten von Schwefel oder Selen überzogen sind, geben bei kathodischer Polarisierung in Wasser Schwefel- bzw. Selenwasserstoff, während die freien Elemente in kolloider Verteilung in den Elektrolyten getrieben werden.[1]) Für Tellurwasserstoff bietet die Elektrolyse die beste Darstellungsweise: man behandelt eine aus einem Tellurstäbchen hergerichtete Kathode in gut gekühlter und nicht zu verdünnter Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure mit hoher Stromdichte und erhält ein Gas, das bis zu 44% TeH_2 enthält.[2]) Am längsten bekannt ist die kathodische Bildung von Arsenwasserstoff; wird eine saure (oder alkalische) verdünnte Lösung von arseniger Säure oder von Arsensäure an einer Platinkathode elektrolysiert, so kann alles Arsen in Gestalt seiner Wasserstoffverbindung verflüchtigt werden, während aus einer konzentrierteren Arsenlösung auch reichlich pulveriges, schwarzes Arsen auf die Kathode abgeschieden wird.[3]) Aehnlich, allerdings stets neben viel *Sb* kann Antimonwasserstoff erhalten werden, wenn man eine schwefelsaure Antimonlösung an einer Platinkathode, bzw. mäßig verdünnte Schwefelsäure an einer Antimonkathode mit nicht zu geringer Stromdichte, zweckmäßig mit 0,15 bis 0,18 Amp./qcm, elektrolysiert.[4]) Auch die infolge ihrer geringen Beständigkeit nur in sehr hoher Verdünnung mit Wasserstoff zu erhaltenden Verbindungen Wismuthwasserstoff und Bleiwasserstoff können elektrolytisch, der letztere überhaupt nur auf diesem Wege, sich bilden. Dazu ist es freilich erforderlich, daß man den nascenten Wasserstoff an der Kathode zugleich auch auf den Dampf des betreffenden Metalles einwirken läßt. Das erreicht man dadurch, daß man die aus Wismut bzw. Blei bestehende Kathode mit einem Glasrohre umgibt; der sich aufstauende Wasserstoff bewirkt dann periodische Stromunterbrechungen, die jedesmal unter Funkenbildung vor sich gehen. Dadurch verdampft immer etwas Metall von der Kathode, während die aus dem Metalldampf und dem nascenten Wasserstoff sich bildenden Hydride von der umgebenden Lösung sofort gekühlt werden. Es lassen sich dann in den abgehenden Gasen sehr kleine Mengen von Wismuthwasserstoff und Bleiwasserstoff nachweisen.[5])

e) Uebergang von Nichtmetallen in kathodische Metallniederschläge.

Anschließend an manche im vorangehenden erwähnten, an der Kathode sich bildenden, metastabilen Systeme muß einer sehr merkwürdigen, elektrolytisch entstehenden Substanz, des explosiven Antimons[6]), gedacht werden, die den Legierungen auch ihrer Eigenart nach nahesteht. Es bildet sich z. B., wenn

---

[1]) E. Mueller und R. Nowakowski, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 3779 (1905); Z. Elektroch. **11**, 931 (1905).

[2]) E. Ernyei, Z. anorg. Ch. **25**, 313 (1900); W. Hempel und M. Weber, ebenda **77**, 48 (1912); L. M. Dennis und R. P. Anderson, Jour. Am. Chem. Soc. **36**, 882 (1914); P. Bruylants und J. Michielsen, Chem. Z. 1920, I, 491.

[3]) T. E. Thorpe, Jour. Chem. Soc. **83**, 974 (1903); H. J. S. Sand und J. E. Hachford, ebenda **85**, 1018 (1904); E. Covelli, Chem.-Ztg. **33**, 1209 (1909); L. Ramberg, Chem.-Z. 1919, I, 905; F. Hefti, Dissert. Zürich 1907, vgl. W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden, Berlin 1915 bei Gebr. Bornträger, S. 99—107.

[4]) Nach noch unveröffentlichten, mir gütigst zur Verfügung gestellten Ergebnissen von G. Grube und Mitarbeitern; vgl. auch F. Paneth, Z. Elektroch. **26**, 453 (1920).

[5]) F. Paneth a. a. O.

[6]) H. C. Gore, Phil. Mag. [4], **9**, 73 (1855); neuere Arbeiten: E. Cohen und W. E. Ringer, Z. phys. Ch. **47**, 1 (1904); E. Cohen und Th. Strengers, ebenda **50**, 291 (1904); **52**, 129 (1905); R. C. Palmer und L. S. Palmer, Trans. Am. Elektroch. Soc. **16**, 79 (1909).

man bei gewöhnlicher Temperatur eine mehr als 10 % Antimontrichlorid enthaltende salzsaure Lösung elektrolysiert. Wird dabei als Kathode ein Platindraht benutzt, so umkleidet er sich mit einem dichten, nicht kristallinen, stahlblanken Ueberzuge, der beim Ritzen oder raschen Erhitzen explosionsartig unter lebhafter Wärmeentwicklung und Ausstoßen von $SbCl_3$-Dämpfen in einen kristallinen, metallischen Körper übergeht. Dieser enthält immer noch Trichlorid und kann dessen ganze in der explosiven Substanz enthaltene Menge zurückhalten, wenn man bei der explosiven Umwandlung, etwa durch Einstellen des explosiven Antimons in Aether, für Wärmeableitung sorgt. Weder aus diesem noch aus dem Umwandlungsprodukt kann man das Trichlorid durch Lösungsmittel ausziehen, auch wenn man, was bei sehr niederer Temperatur auch der explosive Körper gestattet, diese Substanzen zu feinstem Pulver zerreibt. Es liegen in beiden Produkten homogene Systeme, vermutlich feste Lösungen von Antimonchlorid, vor, und zwar beim explosiven Antimon in einer unbeständigen, bei dem nicht explosiven Körper nachweislich in der gewöhnlichen Form des Antimons. Im letzteren Falle handelt es sich wahrscheinlich um übersättigte Lösungen, da sie, sich selbst überlassen, fortwährend ganz langsam Trichlorid abgeben. Durch Erhitzen wird dies beschleunigt, doch ist die Austreibung erst beim Schmelzen des Antimons vollständig. Die Umwandlung des instabilen Antimons braucht nicht explosiv vor sich zu gehen; sie kann auch beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur oder bei vorsichtigem Erwärmen allmählich stattfinden. Daher wird bei sehr kleiner Stromdichte und gewöhnlicher Temperatur unmittelbar der nicht explosive Körper, und zwar mit 2,6 bis 0,17 % $SbCl_3$, gewonnen, dadurch daß dann der instabilen Form die zum Uebergange in die stabile Form nötige Zeit bleibt. Jene enthält 4,5 bis 10,5 % $SbCl_3$, je nachdem im Elektrolyten 10 bis 85 % $SbCl_3$ vorhanden sind; unterhalb dieser Konzentration entsteht auch bei gewöhnlicher Temperatur und höherer Stromdichte die stabile Form, und zwar mit 1,6 bis 1,8 % $SbCl_3$. Aus Antibromtribromid- oder -jodidlösungen werden stets explosive, metallisch aussehende Produkte abgeschieden, welche im ersteren Falle 11 bis 14 % $SbBr_3$ enthalten. Antimonfluoridlösungen hingegen liefern immer nur reines kristallines Antimon.

Der in diesem Falle hervortretende Uebergang von Nichtmetallen in einen kathodischen Metallniederschlag ist eine häufig zu beobachtende Erscheinung, wenngleich deren Mengen dabei meist bei weitem kleiner sind, als beim explosiven Antimon. So wird Eisen, welches, gegenüber sich lösenden Anoden aus technischem Eisen, kathodisch abgeschieden wird, gewöhnlich nicht frei von Nichtmetallen erhalten, sondern stets auch von kleinen, einige Hundertstel- bis Tausendstelprozent betragenden Mengen von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium verunreinigt, wenn diese in der Anode enthalten waren.[1]) Aus den Lösungen ihrer Formiate, Oxalate, Citrate werden Eisen, Kobalt und Nickel kohlenstoffhaltig, Zink, Kadmium, Zinn aber aus Oxalatlösungen kohlenstofffrei abgeschieden[2]); Eisen wird aus Ammoniumeisenmetaphosphatlösung phosphorhaltig, Nickel — nicht aber Zink — aus heißer, ammoniakalischer und zugleich sulfithaltiger Lösung schwefelhaltig niedergeschlagen[3]); schwefel- und zu-

[1]) C. F. Burgess und C. Hambuechen, Electroch. a. Metallurg. Ind. 2, 183 (1904); H. Lee, Dissert. Dresden 1906, Abhdlg. d. Bunsenges. 2, 76; A. Mueller, Metallurgie 5, 145 (1909); A. Pfaff, Z. Elektroch. 15, 703 (1909). Ueber das Verhalten des Phosphors bei der elektrolytischen Raffination von Roheisen s. O. Reimann, Dissert. Darmstadt 1916.

[2]) S. Avery und B. Dales, Ber. d. D. Chem. Ges. 32, 67 (1899); H. Verwer u. F. Groll, ebenda 32, 806 (1909) und Chem.-Ztg. 25, 792 (1901); A. Thiel und A. Windelschmidt, Z. angew. Ch. 20, 1137 (1907); S. Ehrenfeld, Ber. d. D. Chem. Ges. 38, 439 (1905); R. Kremann, C. Th. Suchy und R. Maas, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 122, 999, besonders S. 1023 ff. (1913).

[3]) S. Avery und B. Dales a. a. O.; A. Thiel und A. Windelschmidt a. a. O.

gleich sauerstoffhaltig ist auch das aus seinen Sulfosalzlösungen erhaltene Elektrolytantimon, während das aus Sulfostannatlösungen ausfallende Zinn rein ist.[1]) Trotz solcher, im ungünstigsten Falle bis auf einige Prozent vom Metallgewicht ansteigender Verunreinigungen zeigen die sie enthaltenden elektrolytischen Metallniederschläge meist ein schön metallisches Aussehen.

Ob diese Erscheinungen mit dem Auftreten des explosiven Antimons wesensverwandt sind oder ihm nur äußerlich ähneln, muß dahingestellt bleiben; vermutlich ist das letztere der Fall. Wie im folgenden Abschnitt noch näher zu erörtern ist, gelangen im Elektrolyten vorhandene kolloide Stoffe sehr leicht in die kathodisch vom Strome niedergeschlagenen Metalle hinein; auch in den oben angeführten Fällen ist das Auftreten kolloider Stoffe im Elektrolyten, zumal an der Kathode, nur wahrscheinlich.[2]) Formiate, Oxalate, Citrate können mindestens in kleinem Umfange durch nascenten Wasserstoff zu Verbindungen mit der Aldehydgruppe reduziert werden, die ja zum Verharzen, d. h. der Bildung kolloider Stoffe, neigen; auch bei der anodischen Oxydation des Kohlenstoffs im Eisen können solche entstehen, während die Reduktion von Phosphaten oder Sulfiten kleine Mengen von Phosphiden oder Sulfiden entstehen lassen kann. Auch der Uebergang des Schwefels vom anodischen Eisen zum kathodischen kann dadurch zustande kommen, daß der aus jenem in saurem Elektrolyten entstehende H_2S an der Kathode durch Verarmung der Lösung an $H^{\cdot}$ genügend viel S'' gibt, um etwas FeS ausfallen zu lassen; das Auswandern der komplexbildenden S'' kann in Sulfosalzlösungen das Ausfallen von etwas Sb_2S_3 veranlassen. Diese Vermutungen bedürfen noch sehr der systematischen experimentellen Durcharbeitung, wobei besonders auch die erwähnten Unterschiede im Verhalten wechselnder Metalle gegenüber dem gleichen Elektrolyten zu berücksichtigen sein werden. Jedenfalls erkennt man, wie unberechtigt die früher verbreitete Ansicht war, daß die Elektrolyse ein ohne weiteres zuverlässiges Mittel zur Abscheidung der Metalle im reinen Elementarzustande sei; ob und wie weit dies zutrifft, ist vielmehr im einzelnen Falle erst immer wieder besonders zu prüfen.

f) Die Form der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle.

Die Abscheidung der festen Metalle auf der Kathode ist als ein Kristallisationsvorgang anzusehen.[3]) Ein solcher setzt sich aus zwei verschiedenen Vorgängen zusammen: der Bildung der ersten festen Abscheidungen aus der zur Kristallisation gelangenden Flüssigkeit, der Kernbildung, und dem Wachsen der einzelnen Kerne zu größeren Kristallen, der Kristallbildung.[4]) Jeder dieser Vorgänge hat seine eigene, in selbständiger Art von den Versuchsbedingungen, der Art des kristallisierenden Stoffes, des Lösungsmittels und etwa vorhandener Verunreinigungen sowie von der Temperatur abhängige Geschwindigkeit. Je nachdem, wie sich beide Vorgänge miteinander vereinigen, kommen sehr wechselnde Erscheinungen im Verlaufe des ganzen Vorganges der Kristallabscheidung zuwege. Ist z. B. die Geschwindigkeit der Kernbildung erheblich größer als die des Wachstums der Kristalle, so entstehen viele kleine Kristalle, im umgekehrten Falle schießen große, rasch weiter wachsende Kristalle in geringerer Zahl an.

---

[1]) F. Henz, Z. anorg. Ch. **37**, 1 (1903); F. Foerster und J. Wolf, Z. Elektroch. **13**, 205 (1907); J. M. M. Dormaar, Z. anorg. Ch. **53**, 349 (1907).

[2]) F. Foerster, Abhdlg. d. Bunsenges. **2**, 77 und 78; die von G. Lambris, Z. Elektroch. **15**, 973 (1909) entgegengehaltenen Momente sind nicht beweiskräftig.

[3]) Diese Betrachtungsweise der elektrolytischen Metallniederschläge und auch die daraus z. B. hinsichtlich des Einflusses der Stromdichte gezogenen Folgerungen finden sich in ihren allgemeinen Grundlinien schon in dem 1842 in 2. Auflage erschienenen Buche von Smee: Elements of Electrometallurgy; vgl. W. D. Bancroft, Trans. Am. Electrochem. Soc. **21**, 239 (1912).

[4]) G. Tammann, Z. phys. Ch. **24**, 152 (1897); **25**, 441; **26**. 307 (1898); **29**, 51 (1899).

Den durch diese Momente bedingten mannigfachen Arten des Kristallisierens begegnen wir auch bei der elektrolytischen Metallabscheidung. Aus den Lösungen der einfachen Salze der Metalle findet bald eine dichte, gleichmäßige und feinkörnige Ablagerung auf der Kathode statt, wie bei Kupfer, Wismut, Antimon, Zink und besonders bei Eisen, Kobalt und Nickel; sie kann im letzten Falle, also im Falle der Abscheidung wasserstoffhaltiger Metalle, wie oben schon bemerkt, zumal bei niederer Temperatur, so innig sein, daß auf der Kathode spiegelnde Ueberzüge entstehen. In allen diesen Fällen ist der unmittelbar auf der Kathode entstehende erste Metallniederschlag sehr fein kristallin, so fein und so dicht, daß er sich jedem Formelement der Kathode aufs innigste anschmiegt, eine für die Galvanoplastik grundlegende Tatsache, die auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß bei Entfernung der Elektrolytmetalle von einer glatten Kathode ihre dieser zugewandte Seite spiegelblank erscheint. Erst nachdem diese Schicht eine gewisse Dicke erlangt hat, werden einzelne der feinen Kriställchen im Wachsen bevorzugt, und wird der Niederschlag nach der Badseite hin gröber kristallin.[1]) Beim Kupfer kann es unter Umständen auch zur Entwicklung größerer, wohlausgebildeter Kristalle kommen, die aber auch dann eng an ihre Nachbarn angelagert sind. Manchmal tritt die Neigung hervor, daß der Kristallansatz in der Richtung der Stromlinien bevorzugt wird zumal an Stellen, an denen diese stärker zusammengedrängt sind, also an Kanten oder Spitzen, und daß dann dort ästelige Gebilde, bald baumartig, bald knollig, aus der Kathodenfläche hervorwachsen. Beim Kupfer ist das selten, häufiger ist es beim Zink und namentlich beim Kadmium in Chlorid- und Sulfatlösung. Dies ist der Uebergang dazu, daß schon die einzelnen Kristalle in der Richtung der Stromlinien weiterwachsen und in einzelnen, oft schön verzweigten Nadeln und Blättern rasch der Anode zustreben. In dieser Form scheiden sich aus vielen Lösungen ihrer einfachen Salze Silber, Blei, Thallium und Zinn ab. Platin und Gold treten dagegen bei gewöhnlicher Temperatur als mehr oder weniger feine, lockerer oder fester auf der Kathode haftende Pulver aus ihren salzsauren Lösungen auf die Kathode. Glatte und dichte Niederschläge von gleichmäßigem Korn zu erhalten, welche schließlich als zusammenhängende Bleche von der Unterlage sich abheben lassen, ist die fast stets angestrebte Form kathodischer Metallabscheidungen.

I. Einfluß der Elektrolytkonzentration und Stromdichte und der Temperatur.

Diese Formen der kathodisch niedergeschlagenen Metalle sind keineswegs für das gleiche Metall immer dieselben, sondern werden in sehr mannigfacher Weise von den Versuchsbedingungen beeinflußt. In besonderem Maße wichtig ist in dieser Hinsicht das Verhältnis der Stromdichte zur Elektrolytkonzentration. Betrachten wir zunächst deren Einfluß auf die Struktur der in dichter, ebener Aneinanderlagerung sich abscheidenden Elektrolytmetalle. Hierüber liegen mehrere sehr sorgfältige, mit den Mitteln der Metallographie durchgeführte Untersuchungen über das in technischer Hinsicht besonders wichtige Elektrolytkupfer vor.[2]) Die Ueberlegung lehrt, daß je größer die Elektrolytkonzentration ist, also je mehr Ionen ganz dicht an der Kathode für die Entladung verfügbar sind, um so größer die von einer gegebenen Stromdichte erzeugte Zahl von Kristallisationskeimen sein wird. Andererseits aber wird auch, je besser eine hohe Konzentration an der Kathode aufrecht erhalten werden kann, also je höher sie von vornherein ist, und je ruhiger der Elektrolyt bleibt, um so gleichmäßiger das Wachstum der Kristalle vor sich

[1]) Vgl. A. Sieverts und W. Wippelmann, Z. anorg. Ch. **91**, 1; **93**, 287 (1915).
[2]) O. Faust, Z. anorg. Ch. **78**, 201 (1912); A. Sieverts und W. Wippelmann a. a. O.; M. v. Schwarz, Intern. Z. f. Metallographie **7**, 124 (1915); W. E. Hughes, Institute of Metals, März 1920.

gehen, so lange die Wachstumsgeschwindigkeit der Geschwindigkeit der Kupferabscheidung genügen kann. Bei sehr kleiner Stromdichte und vollständig ruhendem Elektrolyten können erfahrungsgemäß, zumal bei niederer Temperatur, im Kupferniederschlage größere, schon mit bloßem Auge erkennbare, wohlausgebildete Kristalle auftreten. Wird aber bei gegebener Badkonzentration die Stromdichte gesteigert, so muß ein — bei den einzelnen Metallen jedenfalls stark von ihrer Natur abhängiger — Punkt kommen, bei dem ein gleichmäßiges Fortwachsen einzelner Kristalle nicht mehr stattfinden kann, sondern die Kernbildungsgeschwindigkeit immer stärker überwiegt, die Zahl der Kriställchen immer größer, sie selbst aber immer kleiner, die Struktur immer dichter wird, ohne aber zunächst ihre Gleichförmigkeit zu verlieren. Man erhält daher aus besonders hoch konzentrierten und gut gerührten Lösungen sehr gleichmäßige Niederschläge, die mit steigender Stromdichte immer feiner gekörnt erscheinen. Wenn aber mit weitersteigender Stromdichte die Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen, tunlichst hohen Konzentration an der Kathode schwieriger wird, und zugleich auch die Stromlinienverteilung keine regelmäßige mehr bleibt, wird das Kristallwachstum ein wechselndes werden, einzelne Stellen werden bevorzugt, an ihnen wachsen die Kristalle stärker aus, kleinere werden in ihrem Wachstum gestört, die Struktur wird wieder gröber, aber auch unregelmäßiger. Bei weiterer Zunahme der Stromdichte wird der Kristallbau immer wirrer, Risse und Löcher zeigen sich unter dem Mikroskop, und schließlich haben die in großen Mengen neu entstehenden Kristallkeime keine Zeit mehr zu ruhigem Wachsen, sie lagern sich locker neben- und übereinander: an Stelle der dicht geschlossenen, starren Ablagerung tritt eine pulvrige lockere. Der günstige Einfluß gesteigerter Stromdichte auf die Struktur der kathodisch dicht abgeschiedenen Metalle ist also ein begrenzter, sein Höchstmaß ist bei um so niedrigerer Stromdichte zu erreichen, je geringer die Elektrolytkonzentration ist.

Sehr interessant ist, daß durch Steigerung der Schwefelsäurekonzentration im Elektrolyten unter sonst gleichbleibenden Bedingungen das Höchstmaß in der Feinheit und Gleichmäßigkeit der Struktur des Kupfers bis zu sehr viel höheren Stromdichten annähernd aufrecht zu erhalten ist, als es bei kleinerem Säuregehalt möglich ist. Darin tritt uns ein neues, für diese Erscheinungen sehr wichtiges Moment entgegen: Wir sahen oben (S. 378), daß die Kupferabscheidung aus Sulfatlösungen eine gewisse Polarisation erfährt, die durch Schwefelsäurezusatz noch gesteigert wird, so daß mit deren wachsender Konzentration die Stromdichtepotentialkurven der Kupferabscheidung immer weniger steil verlaufen, die Polarisation also bei höherer Stromdichte besonders gesteigert ist. Dadurch wird die Metallabscheidung an Stellen höherer Stromdichte, wie sie einzelne Kristalle bieten, erschwert und auf solche kleinerer Stromdichte, also zwischen die Kristalle verlegt, die Verteilung der Stromlinien, und damit die Struktur des Kupfers gleichmäßiger und feinkörniger gehalten.

Temperatursteigerung bewirkt einerseits eine Erhöhung der dicht an der Kathode herrschenden Kupferkonzentration, begünstigt also die Dichtigkeit und Gleichförmigkeit der Struktur des Kupfers, andererseits fördert sie durch Verminderung der Polarisation das Wachsen einzelner Kristalle, also eine Vergröberung der Struktur. Bei mittlerer Temperatur überwiegt, wie die Erfahrung lehrt (Kap. 12, 2 c), der erstere, bei höherer der letztere Einfluß.

Die bei der Elektrolyse der Kupfersulfatlösungen hervorgetretenen Gesetzmäßigkeiten für die Struktur der kathodischen Metallniederschläge haben sich auch beim näheren Studium der Abscheidung des Silbers aus Nitratlösungen [1]) und des Eisens aus heißen, konzentrierten Chlorürlösungen [2]) wieder gefunden. Sie dürften von allgemeinerer Bedeutung sein. Insbesondere zeigt sich, daß die immer auf die Anlagerung an schon gebildete Kristalle gerichtete Neigung der Metalle

[1]) A. H. W. Aten und Louise M. Boulage, Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas **39**, 720 (1920).
[2]) W. E. Hughes, Trans. Farad. Soc. März 1921.

mit Rücksicht auf die dann eintretende Stromdichtesteigerung um so eher vor sich gehen kann, je geringere Polarisation unter den gegebenen Umständen eine Stromdichtesteigerung mit sich bringt. Ist die Polarisierbarkeit der Metallabscheidung gering, wie z. B. bei Blei oder Silber aus ihren Nitratlösungen, so tritt, bei genügender Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle, die Neigung zur Bildung einzelner Kristalle stark hervor, zumal bei kleiner Stromdichte; aus gleichem Grunde bilden die Eisenmetalle aus den heißen und starken Lösungen ihrer einfachen Salze bei kleinster Stromdichte einzelne Kristalle. Alle Momente aber, die die Polarisation der Metallabscheidung steigern, wirken dahin, daß auch im Zwischenraum zwischen den zuerst abgeschiedenen Kristallen immer neue Kristalle sich abscheiden, die Zahl der Keime wächst, die Niederschläge gleichförmiger und dichter werden. Bei den Eisenmetallen ist, wie wir oben schon erörterten, die Struktur der unter besonders starker Polarisation entstehenden Abscheidungen eine so feinkörnige, daß unter den für solche gesteigerte Polarisation besonders günstigen Umständen, niedrige Temperatur und Elektrolytkonzentration, sowie geringe Ansäuerung, diese Metalle sich spiegelnd abscheiden. Bei hoher Temperatur und Lösungskonzentration verhält sich aber das Eisen dem Kupfer ganz ähnlich: die ersten Schichten sind sehr dicht und ohne eine mit dem Auge erkennbare Struktur; erst mit dem fortschreitendem Dickenwachstum wird diese gröber und zeigt sich dem Auge als deutlich kristallin; eine Ansäuerung verfeinert die Struktur wieder sehr erheblich. Ob freilich diese Beziehungen, deren hohe Bedeutung auch für die Galvanoplastik uns bei deren Erörterung (Kap. 12, 2, b) noch einmal auf sie führen wird, die Erscheinungen erschöpfend beschreiben, ist noch zweifelhaft; Tatsachen wie die, daß Silber aus Sulfatlösungen, Blei aus Perchloratlösungen schwächer als aus Nitratlösungen, Zink und Kadmium aus ammoniakalischer Lösung stärker als aus Sulfatlösungen zur Abscheidung einzelner Kristalle neigen, deuten darauf hin, daß neben der Beeinflussung durch die Polarisationserscheinungen der Elektrolyt wohl auch spezifische Einflüsse auf das Geschwindigkeitsverhältnis von Kristallwachstum und Keimbildung ausüben kann; einen solcher Einflüsse werden wir bald in dem von Kolloiden kennen lernen, der freilich für die eben genannten Fälle nicht in Betracht kommt.

Besondere Aufmerksamkeit hat schon frühzeitig der für die praktische elektrolytische Metallabscheidung bedeutsame Uebergang der dichten, festen Ablagerung in das Auftreten l o c k e r e r b i s p u l v r i g e r M e t a l l n i e d e r s c h l ä g e erweckt. Nach dem oben Gesagten ist nur zu erwarten, daß auch Metalle, welche zur Ausbildung einzelner Kristalle neigen, aus hoch konzentrierter Lösung in Gestalt dichter, zusammenhängender Niederschläge auftreten, wie z. B. Blei aus seiner gesättigten Nitratlösung,[1]) Zinn aus hoch konzentrierter Chlorürlösung,[2]) und zwar beides bei mäßiger Stromdichte: die Geschwindigkeit der Kernbildung überwiegt dann die des Wachstums der einzelnen Kristalle. Je geringer andererseits bei den zu dichter Ablagerung neigenden Metallen die Elektrolytkonzentration ist, um so leichter entstehen auch hier lockere, und zwar pulvrige Niederschläge; stets treten sie auf, wenn nach Ueberschreiten der Grenzstromdichte lebhaftere Wasserstoffentwickelung sich der Metallabscheidung zugesellt. Schon bei kleineren Stromdichten ergeben sich aus den verdünnten Sulfatlösungen von Kupfer, Wismut und Antimon pulverige, von der Kathode leicht abwischbare Niederschläge; Blei, Thallium oder Zinn scheiden sich dagegen aus verdünnten Lösungen als ein schwammiges Haufwerk feinster Nädelchen ab, Zink bildet Zinkschwamm usf. Die Stromdichte, bei der an Stelle dichter Metallniederschläge lockere Massen auf der Kathode entstehen, ist, wie aus dem oben Gesagten folgt, eine um so höhere, je konzentrierter der Elektrolyt ist. Eine scharfe Grenze zwischen beiden Erscheinungsformen besteht hinsichtlich der

[1]) L. GLASER, Z. Elektroch. 7, 365, 381 (1900).
[2]) W. PFANNHAUSER, Z. Elektroch. 8, 41 (1902).

Entstehungsbedingungen nicht, weil die bei höheren Stromdichten nahe an der Kathode herrschenden Konzentrationen, wie wir wissen, sehr von den äußeren Umständen abhängen. Da lebhafte Elektrolytbewegung die Verarmungserscheinungen im Elektrolyten an der Kathode sehr vermindert, so erhöht sie sehr stark die Stromdichte, mit der aus einer gegebenen Lösung noch dichte Metallniederschläge zu erzielen sind. Für die hierfür erforderliche Gegeneinanderbewegung von Elektrolyt und Elektrode kann man entweder im Elektrolyten ein Rührwerk laufen lassen, oder man kann ihn gegen die Elektrode strömen lassen, z. B. ihn gegen diese spritzen,[1]) oder — was das Wirksamere ist — die Elektrode selbst bewegen, z. B. eine zylindrische Kathode in rasche Umdrehung versetzen.[2]) So erhält man Kupfer aus langsam bewegter, angesäuerter $^1/_1$-normaler Sulfatlösung bei 0,07 Amp./qcm als lockeres, dunkelrotes Pulver; läßt man aber in der gleichen Lösung eine zylindrische Kathode mit einer Geschwindigkeit von 1000 bis 3000 Umdrehungen in der Minute rotieren, so bildet das Kupfer auf ihr einen dichten, feinkristallinen hellroten Niederschlag, auch wenn die Stromdichte 0,2 bis 0,3 Amp./qcm beträgt. Aehnlich günstige Wirkungen starker Gegeneinanderbewegung von Elektrolyt und Elektrode sind bei Zink und Nickel beobachtet. Aus den sehr verdünnten Lösungen, wie sie für Antimonsulfat in mäßig starker Schwefelsäure nur zu erhalten sind, scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung von 0,02 Grammäquivalent *Sb* in 1 Liter 30 prozentiger Schwefelsäure bis herab zu Stromdichten von 10^{-4} Amp./qcm nur pulveriges Metall ab, solange der Elektrolyt in Ruhe ist, während bei lebhafter Rührung noch mit Stromdichten von 10^{-3} Amp./qcm festhaftendes, gleichmäßig kristallines Metall zu erhalten ist[3]). Ganz ähnlich verhalten sich Lösungen von Wismut in Schwefelsäure[4]).

Da auch durch Temperatursteigerung dem Eintreten zu starker Verarmungserscheinungen vorgebeugt werden kann, wird auch diese dem Entstehen pulveriger Metallabscheidungen entgegenwirken. In den eben erwähnten Fällen der Abscheidung von Antimon oder Wismut aus ihren Sulfatlösungen tritt ein solches Verhalten sehr deutlich hervor. Für eine Lösung mit 0,02 Grammäquivalent Antimon in 1 Liter 30 prozentiger Schwefelsäure beträgt z. B. die höchste Stromdichte, bei der aus lebhaft bewegtem Elektrolyt noch dichtes Antimon zu erhalten ist, bei 18° etwa 0,001, bei 100° aber 0,007 Amp./qcm[3]). Auch beim Kupfer hat sich die Anwendung gesteigerter Badtemperatur als dem Erscheinen dichter Niederschläge günstig erwiesen, und beim Golde, welches aus kalter Chloridlösung, wie schon erwähnt, leicht pulvrig ausfällt, erlaubt die Benutzung heißer salzsaurer Lösung selbst bei der hohen Stromdichte von 0,1 Amp./qcm dichte und feste, fast glatte Metallniederschläge zu gewinnen.

Freilich dürfte gesteigerte Temperatur auch noch einen besonderen Einfluß auf das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Kernbildung und Kristallwachstum ausüben. Mehrfach zeigt sich letztere besonders vergrößert; so findet man bei Kupfer, das anfängt pulverig auszufallen, um so besser und größer ausgebildete Einzelkristalle, je höher die Temperatur ist. Bei Eisen, Nickel und Kobalt tritt, wenn die Polarisation geringer ist, in konzentrierteren Lösungen und bei sehr kleinen Stromdichten, die Neigung zur Bildung einzelner, über die Kathode verstreuter Kristalle hervor, und dies macht sich noch bei um so höheren Stromdichten, also um so günstigeren Bedingungen für Steigerung der Kernbildungsgeschwindigkeit, bemerkbar, je höher die Temperatur ist.[5]) Aber auch das Um-

---

[1]) J. B. Kershaw, El. Rev. N. Y. **42**, 405.

[2]) Z. Elektroch. **7**, 33 (1900); Elektroch. Ind. **1**, 310 (1903); Trans. Am. Electroch. Soc. **21**, 253 (1912).

[3]) C. Sprent, Dissert. Dresden 1910.

[4]) R. Goebel, Dissert. Dresden 1912.

[5]) Vgl. die oben S. 356, Fußnote, angeführten Arbeiten über die elektrolytische Abscheidung der Eisenmetalle.

gekehrte kommt vor: Das aus alkalischer Stannatlösung bei kleiner Stromdichte sich abscheidende Zinn neigt bei 18° sehr zur Bildung einzelner größerer Nadeln und Blätter, wird aber bei 90° dicht und kristallin.

Die Neigung der Metalle, aus mäßig konzentrierten Lösungen bei höherer Stromdichte pulverig sich abzuscheiden, führt dahin, daß man zurzeit bei der technischen elektrolytischen Metallabscheidung aus wässeriger Lösung Stromdichten von beschränktem Betrage anwendet; solche von 0,01 bis 0,02 Amp./qcm gelten beim Arbeiten mit Lösungen von gewöhnlicher oder wenig gesteigerter Temperatur noch vielfach als normal. Da aber die Ausnutzung gegebener Anlagen bei höheren Stromdichten eine günstigere wird, sollte man auch bei der elektrolytischen Metallabscheidung deren Anwendung durch geeignete Wahl der Arbeitsbedingungen anstreben. Die Benutzung sehr konzentrierter Lösungen ist, selbst wenn die Löslichkeit der Salze ihre Anwendung erlaubt, nicht wirtschaftlich wegen der im technischen Betriebe schwer vermeidbaren Verluste an Lösung; auch die Heizung der Bäder wird leicht zu teuer im Verhältnis zu dem gedachten Gewinne. Sehr leicht aber lassen sich die oft wohl überschätzten Kosten der Elektrolytbewegung so verringern, daß man bei ihrer Anwendung zu wirtschaftlicherer Ausnutzung der Bäder bei Anwendung höherer Stromdichten gelangen kann. Man sollte daher eine geeignete Form der Gegeneinanderbewegung von Elektrode und Elektrolyt in der elektrometallurgischen Technik in höherem Maße anstreben, als es bisher der Fall ist; den dadurch erzielbaren Erfolg lehrt z. B. die galvanische Verzinkung von Drähten, da diese dabei schnell durch den, hier ziemlich zinkreichen, Elektrolyten gezogen werden, und daher mit Stromdichten von 0,3 bis 0,4 Amp./qcm glatt mit Zink überzogen werden können.

Zu sehr eigenartigen Formen von Metallniederschlägen führt die Elektrolyse sehr verdünnter Kupfer- oder Silberlösungen bei hohen Stromdichten im ruhenden Elektrolyten. Dann entstehen statt des roten Kupfers oder weißen Silbers die „schwarzen Metalle", scheinbar amorphe, sehr lockere Gebilde, die aber instabil sind und leicht von selbst in die Metallniederschläge der gewöhnlichen Farbe übergehen. So wird aus neutraler 0,1-*n*-$CuSO_4$-Lösung mit 0,1 Amp./qcm schwarzes Kupfer abgeschieden; sofort nach Stromunterbrechung verwandelt es sich aber schon im Elektrolyten in dunkelrotes, pulveriges Kupfer.[1]) Besonders eingehend untersucht ist das schwarze Silber.[2]) Es entsteht in 0,01- bis 0,1-normalen, neutralen Lösungen einfacher Silbersalze, sowie in schwach saurer Nitrat- oder auch in ammoniakalischer Lösung bei Stromdichten von 0,01 Amp./qcm oder besser weit höheren Stromdichten. Bei Stromdurchgang mit dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich das schwarze Silber als deutlich kristallinisch. Es breitet sich sehr rasch in der Lösung zu voluminösen, sehr lockeren aus feinsten Teilchen bestehenden Gebilden aus; während sie sich um die Kathode ausbreiten, steigt die Klemmenspannung bei gleichbleibender Stromdichte rasch um mehrere Zehntelvolt an. Nach kurzer Zeit, meist schon im Verlauf einer Minute, erreicht die Spannung einen Höchstwert und sinkt dann weit langsamer ab auf einen schließlich konstanten Wert, während das schwarze Silber zugleich in das gewöhnliche weiße kristalline Silber unter starker Verminderung des vom Kathodenniederschlage erfüllten Teiles der Lösung sich verwandelt. Die Lebensdauer des schwarzen Silbers ist für gleiche Stromstärke um so größer, je verdünnter die Silberlösung ist, und für gleiche Silberkonzentration, je höher die Stromdichte ist. Sie wächst von der Lösung des Sulfats zu der des Nitrats, zu der des Acetats und besonders zur ammoniakalischen Silberlösung, und wird durch Stärke und Gelatine wesentlich verlängert.

---

[1]) F. Foerster und O. Seidel, Z. anorg. Ch. **14**, 125 (1897); C. Ullmann, Z. Elektroch. **3**, 516 (1897).

[2]) J. C. Poggendorff, Ann. Phys. [2] **75**, 337 (1848); F. Mylius und O. Fromm, Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 645 (1894); V. Kohlschuetter und Th. Toropoff, Z. Elektroch. **19**, 161 (1913).

Die gleiche Umwandlung aber mit noch größerer Geschwindigkeit erleidet das schwarze Silber (ganz wie das schwarze Kupfer), sobald es außer Kontakt mit der Kathode kommt, oder nach Stromunterbrechung; auch hier ist die Umwandlung in alkalischer Lösung weit träger als in saurer Lösung, wo sie unter Umständen blitzartig rasch vor sich geht. Hat sich während der Bildung der lockeren Masse aus der verdünnten Lösung etwas Wasserstoff entwickelt, so bleibt er zum Teil von ihr eingeschlossen, wird aber beim Uebergang in gröbere Metallkristalle freigelassen.

Diese eigenartigen Erscheinungen lassen sich folgendermaßen erklären: Die sehr hohe Stromdichte schafft in kurzer Zeit an der Kathode eine große Zahl von Kristallisationskernen, die nur in sehr geringem Maße Zeit finden, zu wachsen, zumal die sehr verdünnte Lösung da, wo jene entstanden sind, zugleich weitgehend verarmt, die Metallabscheidung also von ihnen weg auf die der Elektrode ferner liegenden Teile des Elektrolyten übergreift. So entsteht um die Kathode herum ein ganz lockeres Gewebe von sehr feinen Silberkriställchen. Da aber zwischen diesen eine nur noch sehr verdünnte Lösung sich befindet, muß deren Widerstand, also die Klemmenspannung, zunehmen. In dem Maße aber, als das Gebilde an Umfang zunimmt, vermindert sich die Stromdichte an seiner Oberfläche, und damit werden für die sich ausscheidenden Kriställchen die Bedingungen, sich größer auszubilden, günstigere. Andererseits aber hat das schwarze Silber selbst, wie sein Verhalten nach der Elektrolyse lehrt, das Bestreben, in das gröber kristalline, gewöhnliche Silber überzugehen; wenn nun gerade die feinste Verteilung des Silbers immer langsamer vom Strome nachgebildet wird, muß allmählich die Geschwindigkeit der Umwandlung die der Nachbildung erreichen und schließlich übertreffen; so geht das schwarze Silber allmählich auch unter Strom in weißes, weit gröber kristallines über, und die von jenem schwammartig festgehaltene, hochverdünnte Lösung gelangt zu freierer Vermischung mit dem übrigen Elektrolyten, der Spannungsabfall nahe der Kathode wird wieder kleiner.

Die schwarzen Metalle sind zwar kristallin, erscheinen hiernach aber als von so hohem Verteilungsgrade, daß sie, den Kolloiden ähnlich, ein großes Bestreben besitzen, ihre Oberfläche zu verkleinern. Sie unterliegen hierbei ganz gleichen Gesetzen, wie sie für die kolloiden Metalle als elektronegative Kolloide gelten: durch Wasserstoffionen wird daher ihre Oberflächenverminderung sehr beschleunigt, durch Hydroxylionen und namentlich Kolloide, die sie adsorbieren können, verzögert. Wenn bei Gegenwart solcher, zu denen auch die kolloiden Metallhydroxyde gehören, die schwarzen Metalle nicht rein bleiben, so sind die dabei von ihnen aufgenommenen Verunreinigungen nicht etwa für die ganze Eigenart der schwarzen Metalle, sondern nur für ihre dann vergrößerte Lebensdauer bestimmend.

Man sollte eigentlich erwarten, daß ganz wie bei der rein chemischen Reduktion von Metallsalzlösungen unter Umständen zunächst kolloide Lösungen der Metalle, wie das braune Sol des Silbers oder das purpurrote Sol des Goldes, entstehen, diese als Zwischenprodukte auch bei der Elektrolyse den Uebergang der Metallionen in die kristallisierten Metalle vermitteln. Solche Zwischenstufen, die selbst noch weiterer freiwilliger Umwandlung fähig, also metastabil sind, treten sehr oft und bei den mannigfachsten chemischen Umsetzungen auf. Die Natur sucht nämlich, wie schon Gay-Lussac im Prinzip erkannte, mit der freien chemischen Energie möglichst sparsam umzugehen, ein chemisch wandelbares System nicht gleich bis zur letzten Stufe, unter größtem Uebergang von chemischer Energie in Wärme, sondern tunlichst nur zur nächstliegenden Stufe der Umwandlung zu verschieben. Das ist dadurch möglich, wie W. Ostwald erkannte, daß die Bildungsgeschwindigkeit der nächstliegenden Stufen gewöhnlich groß ist im Vergleich mit der Geschwindigkeit ihrer weiteren Umwandlung in stabilere Formen. Die Geschwindigkeit, mit der kolloide Metalle sich in die kristallinen umwandeln, ist nun freilich meist sehr groß, und da, wo chemisch erzeugte Metallsole haltbarer sind, bedarf es sehr großer Verdünnungen der zu reduzierenden Lösungen. Die Bedingungen der

Elektrolyse sind aber im allgemeinen durch die hier erwünschten Ionenkonzentrationen dem Auftreten kolloider Metalle, selbst da, wo diese etwas beständiger sind, nicht günstig. Immerhin hat V. KOHLSCHUETTER unter dem Mikroskop bei der Entstehung des schwarzen Silbers in und an diesem ähnlich grünlichbraune Lösungen beobachtet,[1]) wie es manche Silbersole sind, und aus diesen das schwarze Silber sich abscheiden sehen. Hier tritt also in dem hochverdünnten Elektrolyten allem Anschein nach kolloides Silber als erstes Produkt der kathodischen Entladung von Metallionen auf; im allgemeinen werden wir aber bei diesem Vorgange von einem merklichen Auftreten dieser Zwischenstufe absehen dürfen, aber die schwarzen Metalle und auch die oben besprochenen hochdispersen, aus den Lösungen der Eisenmetalle primär sich abscheidenden Niederschläge bilden immerhin Uebergänge von dieser ersten möglichen Zwischenstufe zu den stabilen Metallen.

Eine andere, sehr wichtige Frage, die sich in diesem Zusammenhange ergibt, ist es, ob die vom Strome abgeschiedenen Metalle die bei der Temperatur der Elektrolyse stabile Modifikation der Metalle bilden, oder eine metastabile, wie sie von einer ganzen Reihe von Metallen bei gewöhnlicher Temperatur meist angenommen wird (S. 184). So weit hierüber Untersuchungen vorliegen, bei Zinn und Kadmium, sind in der Tat die vom Strome kathodisch niederschlagenen Formen dieser Metalle die bei der Elektrolyttemperatur metastabilen; erst wenn sie nach Stromunterbrechung längere Zeit unter dem Elektrolyten auf Temperaturen unterhalb ihres Umwandlungspunktes gehalten werden, gehen sie in die der Temperatur entsprechende stabile Form über. Da der Energieabstand der verschiedenen Formen eines Metalles von seinen Ionen nur sehr geringe, nur nach Millivolt zählende Unterschiede aufweist, ist die Neigung zur Bevorzugung der beständigsten Form nur gering. Andererseits gehören gewöhnlich die bei höherer Temperatur stabilen, bei gewöhnlicher metastabilen Formen weniger symmetrischen Kristallsystemen an. Da die elektrolytische Abscheidung aber besonders geeignet ist, eine Kristallisationsrichtung zu bevorzugen, dürfte die Kristallisationsgeschwindigkeit der unsymmetrischen Form die größere sein. Ist so aber einmal eine nur metastabile Form entstanden, so geht sie, da stets diese Umwandlungen sehr träge verlaufen, jedenfalls während der Elektrolyse nicht in die stabile über.

II. Der Einfluß der Art des Elektrolyten.

Von großer Bedeutung für die Form, in der Metalle elektrolytisch abgeschieden werden, ist auch die Natur des Salzes, in welchem das Metall sich in der Lösung befindet, sowie auch die Gegenwart gewisser Fremdstoffe; also nicht nur die Konzentration, sondern auch die ganze Art des Elektrolyten ist für den Kristallisationsvorgang auf der Kathode bestimmend. Dies ist nur zu erwarten, da auch sonst mannigfache, nicht unmittelbar an der Kristallbildung beteiligte Stoffe auf die Geschwindigkeit der Kernbildung und des Kristallwachstums von starkem Einfluß sind. Auf der Kathode scheiden sich Eisen, Nickel und Kobalt, zumal in der Wärme, aus ihren Chloridlösungen gröber kristallinisch ab, als aus den Sulfatlösungen; aus Nitratlösungen niedergeschlagenes Silber neigt mehr zur Ausbildung größerer Kristallnadeln als das zumal aus warmen Sulfatlösungen zu erhaltende, die Kathode dichter umkleidende Silber.[2]) Eine kieselfluorwasserstoffsaure Lösung von Blei,[3]) Kadmium[4]) oder Silber,[5]) sowie auch die Lösungen anderer komplexer

[1]) a. a. O. — Unter dem Ultramikroskop hat J. J. KOSSONOGOW (Phys. Z. **10**, 976 [1909]) die Elektrolyse verdünnter Silber- und Kupferlösungen beobachtet, doch lassen seine Ergebnisse noch keine sichere Deutung zu.

[2]) O. BRUNCK, Z. anorg. Ch. **24**, 1993 (1911).

[3]) A. G. BETTS, Elektroch. Ind. **1**, 407 (1903).

[4]) H. SENN, Z. Elektroch. **11**, 229 (1905).

[5]) K. EISENREICH, Z. phys. Ch. **76**, 694 (1911).

Fluorsalze, z. B. Bleiborofluorid u. a.,[1]) gestatten, diese sonst zur Bildung von Kristallblättern oder ästeligen Auswüchsen neigenden Metalle in dichten, fein kristallinen Niederschlägen zu erhalten, welche als zusammenhängende, ebene Platten, ganz wie solche von Elektrolytkupfer oder -zink, von der Kathode abzuheben sind. Auch Zink wird aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung viel glatter als aus Sulfat- oder Chloridlösung abgeschieden,[2]) während Thallium auch in jenem Elektrolyten seine Neigung zur Bildung einzelner langer Nadeln und Blätter beibehält.[3]) Die Gewinnung dichter und ebener Bleiniederschläge ist aber nicht an die Salze der komplexen Fluorwasserstoffsäuren gebunden; auch aus Perchloratlösungen wird Blei in solcher Form abgeschieden.[4]) Ein anderer hierher gehörender Fall ist der, daß Zink oder Kadmium bei Gegenwart von Aluminiumsulfat aus ihrer angesäuerten Sulfatlösung dichter und von hellerer Farbe abgeschieden werden, als bei Abwesenheit des Aluminiumsulfats. Umgekehrt wird Zink aus ammoniakalischer Lösung in einzelnen Kristallnadeln und -blättern niedergeschlagen.[5]) Der merkwürdige Einfluß der Schwefelsäure auf die Struktur der Kupferniederschläge wurde schon erwähnt und konnte auch erklärt werden; in ähnlichem Sinne wirkt hier, wie auch bei anderen Metallen, ein Zusatz von 10 % Glyzerin zum Elektrolyten.[6])

Besonders deutlich und mit großer Regelmäßigkeit tritt der Einfluß des Elektrolyten auf die Form der kathodischen Metallausscheidung hervor, wenn die Lösung Komplexsalze enthält, in deren Anionen das Metall sich befindet. Meist erhält man dann sehr feinkörnige, dichte und polierbare Niederschläge, z. B. von Gold, Silber, Kupfer, Wismut, Blei, Zink aus den Lösungen ihrer entsprechenden Salze in Cyankali, Natriumthiosulfat, Natriumtartrat u. a. Auch das so hervorragend zur Bildung von Kristallnadeln neigende Zinn kann aus seiner Lösung in Natriumpyrophosphat oder in Ammoniumoxalat als zusammenhängender Niederschlag wenigstens in dünner Schicht, aus heißer Sulfostannatlösung aber ganz dicht in beliebig starken Platten niedergeschlagen werden.[7])

Unter Umständen ist es auch für die Form der Metallfällung nicht gleichgültig, in welcher Wertigkeitsstufe ein Metall in der Lösung vorliegt. So erscheint Blei in größeren, einzelnen Kristallen, wenn der Elektrolyt ausschließlich zweiwertige Bleiionen enthält, während ein Gehalt an vierwertigem Blei in der Lösung stets die Ausscheidung eines Filzes von schwammigem Blei verursacht.[8]) Aus alkalischer Zinnlösung werden einzelne, größere Blätter und Nadeln abgeschieden, wenn die Lösung auch nur kleine Mengen Stannit enthält, während aus einer von Stannit freien Stannatlösung ein dichter, feinkristalliner Zinnüberzug zu erhalten ist.[9]) Hier hat sich auch die Erscheinung wieder durch die kathodischen Polarisationsverhältnisse erklären lassen: Das Zinn scheidet sich unmittelbar nur aus der Stannoform ab, der Vorgang $Sn^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Sn$ ist stets der leichteste und selbst durch hohe Stromdichte nicht so weit zu beeinträchtigen, daß er nicht der Neigung der Kristallblätter, an ihren Kanten und Spitzen nach der Anode hinüberzuwachsen, genügen könnte. Ist aber nur Stannizinn in der Lösung, so wird dieses erst zu zweiwertigem Zinn reduziert: $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}$. Das Potential dieses Vorganges ist aber, wie das vieler seinesgleichen, erheblich von der Stromdichte abhängig; er wird also weniger an Stellen hoher Stromdichte, an den Spitzen

[1]) G. Mardus, Dissert. Charlottenburg 1908; F. Fischer, K. Thiele und E. B. Maxted, Z. anorg. Ch. 67, 302 und 339 (1910).
[2]) A. Beyer, Dissert. Dresden 1906.
[3]) G. Zerbes, Z. Elektroch. 18, 620 (1912).
[4]) F. C. Mathers, Trans. Am. Electroch. Soc. 17, 261 (1899), D.R.P. 223 668.
[5]) Th. Richards und G. N. Lewis, Z. phys. Ch. 28, 3 (1910); F. Foerster und O. Guenther, Z. Elektroch. 6, 303 (1899).
[6]) A. Sieverts und W. Wippelmann, a. a. O.
[7]) O. Steiner, Electroch. and Metallurg. Ind. 5, 309 (1907).
[8]) K. Elbs und F. W. Rixon, Z. Elektroch. 9, 267 (1903).
[9]) E. Naef, Dissert. Dresden 1911, S. 39 u. 40.

und Kanten der Kristalle, als an solchen kleinerer Stromdichte, in den Vertiefungen zwischen den Kristallen, stattfinden und hier vornehmlich die zur Zinnabscheidung erforderlichen *Sn*'' erzeugen; ihre Entladung wird also immer die Vertiefungen zwischen einzelnen größeren Kristallen ausfüllen, also einen dichten ebenen Metallüberzug geben.

Für die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle wissen wir, daß sie durch Kolloide stark vermindert wird, die in der Flüssigkeit vorhanden sind und dabei an den von ihr bespülten Kristallflächen adsorbiert werden.[1]) Werden nun in Gegenwart von Kolloiden in jedem Augenblicke bestimmte neue Metallmengen vom Strome erzeugt, so werden diese unter solchen Umständen nur wenig oder gar nicht an die schon vorhandenen Kristalle sich anlagern, sondern werden, indem sie die in der Lösung vorhandenen Fremdstoffe adsorbieren, auch wenn deren Schicht eine äußerst dünne ist, immer wieder neue Kristallisationskerne zwischen und über den vorher entstandenen bilden. Metalle, die zur Ausbildung einzelner Kristalle führen, werden dann als ein sehr feinkristallines und besonders lockeres Haufwerk von kleinen Kristallen sich abscheiden, wie es z. B. für Blei und Zink festgestellt ist,[2]) oder es werden die Metalle, wenn sie dichte und feste Niederschläge geben, in besonders glatten und ebenen Ueberzügen auf der Kathode auftreten. Hierzu kommt, daß bei gesteigerter Kolloidkonzentration auch durch die Elektrophorese das Kolloid auf und mit dem kathodisch abgeschiedenen Metall niedergeschlagen werden kann.

Schon Spuren von Kolloiden können bewirken, daß im Falle des Auftretens dichter Metallüberzüge das Auge keine kristalline Struktur an dem abgeschiedenen Metalle mehr entdecken kann. So machen kleine Mengen Gelatine oder Spuren von Kautschuk, die in Kupfersulfatlösungen eingedrungen sind, den aus diesen zu gewinnenden Kupferniederschlag äußerst feinkörnig, samtartig, aber zugleich brüchig[3]), und ein Gehalt von 0,05 % Gelatine in einer Kupferlösung macht den Kathodenniederschlag so dicht, daß er spiegelblank erscheint, dabei aber auch spröde wird[4]) und zugleich innere Spannungen bekommt, die z. B. ein dünnes Kathodenblech der Anode zuzubiegen vermögen.[5]) Die Gelatine geht dabei in den Kathodenniederschlag über. Dessen mikroskopische Untersuchung zeigt, daß er aus sehr dünnen abwechselnden Schichten von Gelatine und Kupfer besteht, an letzterem ist auch unter dem Mikroskop keinerlei kristalline Struktur zu entdecken, und erst die Untersuchung mit Röntgenstrahlen hat gezeigt, daß das Metall auch hier wenigstens äußerst fein kristallin ist.[5]) Die Schichtenbildung ist aber nur in ruhendem Elektrolyten eine ungestörte; Bewegung des Elektrolyten bewirkt Verwerfung der Schichten, die so stark werden kann, daß ein netzartiges Durcheinander von ihnen sich einstellt.[6]) Daraus schließen G. Grube und V. Reuss,[5]) daß der primäre Kathodenniederschlag aus einem weichen, leicht deformierbaren Gebilde besteht, und daß dieses erst sekundär sich in eine kupferreiche und eine gelatinereiche Schicht zerlegt. Primär scheidet der Strom aus den nach der Kathode wandernden *Cu*'' und den durch Elektrophorese nach dieser getriebenen Gelatineteilchen, die wohl auch *Cu*'' adsorbiert enthalten, gelatinehaltiges Kupfer ab, während zugleich Gelatine koaguliert und verhindert, daß sich die Kupferatome zu größeren Kristallen zusammenlagern. In diesem hochdispersen und darum noch bildsamen Niederschlage bleiben aber die Anziehungs-

---

[1]) R. Marc, Z. phys. Ch. **67**, 410; **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911); **79**, 71 (1912); **81**, 641 (1913).

[2]) R. Marc, Z. Elektroch. **19**, 431 (1913).

[3]) v. Huebl, Mittlg. des k. u. k. militärgeographischen Instituts **6**, 51 (1886); F. Foerster, Z. Elektroch. **5**, 512 (1899).

[4]) E. Mueller und P. Bahntje, Z. Elektroch. **12**, 318 (1906).

[5]) G. Grube und V. Reuss, Z. Elektroch. **27**, 45 (1921).

[6]) A. Sieverts und W. Wippelmann a. a. O.

kräfte der Kupferteilchen aufeinander erhalten und betätigen sich schließlich, wenn ihre Menge und die dazu ihnen verfügbare Zeit hinreichend groß ist. Dann vereinigen sie sich untereinander und trennen sich von der Gelatine; es tritt Verfestigung des Niederschlages und sein Zerfall in eine Schicht dichteren Kupfers und von Gelatine ein, und dies wiederholt sich von Zeit zu Zeit in den neu entstehenden Niederschlägen. Bei solchem Zusammenwirken von Elektrolyse und Elektrophorese ist es nur zu erwarten, daß es bei verschiedenen Kolloiden in wechselnder Weise von deren Konzentration und der Stromdichte beeinflußt sein wird, wozu die Verschiedenheiten in der Beständigkeit der primären hochdispersen Ausscheidung noch hinzukommen dürften.

Aus verdünnter Kupferacetatlösung scheidet der Strom bei Gegenwart von Gelatine einen braunen Kupferniederschlag auf der Kathode ab, die sich dabei mit einer Gelatineschicht umkleidet; bei Einstellen in eine gelatinefreie Kupferacetatlösung geht dieser Niederschlag über manche anderen Farben hinweg in prächtig tiefes Blau über.[1])

Ein Zusatz von 0,05 % eines Gemisches von Dextrin und Gummi erhöht die Stromdichte, bei der Zink noch glatt und dicht abgeschieden werden kann.[2]) Auch ein Zusatz von Glukosiden, z. B. von Süßholzwurzelextrakt zu einer Zinksulfatlösung, bewirkt, daß das Zink glänzend statt matt und kristallin erscheint,[3]) während auf ähnlichem Wege und bei sehr kleiner Stromdichte glänzend schwarze Nickelüberzüge entstehen.[4])

Ganz kleine Mengen von Gelatine beseitigen völlig die auch in kiesel- oder borfluorwasserstoffsaurer oder überchlorsaurer Lösung nicht ganz fehlende Neigung des Bleis und Kadmiums, an den Elektrodenrändern ästelig auszuwachsen.[5]) Aehnlich wie Gelatine wirken in diesen Fällen auch Pepton oder Agar-Agar; schon wenige Zehntelgramm von ihnen im Liter verhüten die Kristallbildung des Bleis bei 0,05 Amp./qcm völlig; bei kleineren Zusätzen ist die Wirkung eine entsprechend geringere, während sehr hohe Kolloidzusätze zu bröckeligen, nicht sehr fest haftenden Niederschlägen führen. Auch Dextrin, Traganth und Kasein und manche anderen Kolloide wirken dem Kristallisieren der Bleiniederschläge entgegen, wenn auch nicht ganz so wirksam wie die erstgenannten Kolloide.[6]) Andererseits sind auch zahlreiche Kolloide unwirksam, ja manche Gummiarten und Extrakte können sogar eigenartige nadlige Auswüchse an dem aus Perchlorat erzeugten Blei hervorrufen.[7])

Die organischen Stoffe haben sich auch in den meisten dieser Fälle im elektrolytischen Metall in kleinen Mengen auffinden lassen; ihre Einlagerung zwischen die Metallkriställchen lockert deren Zusammenhang und ist die Ursache der Festigkeitsverminderung solcher Niederschläge. Sie bedingen ferner, wie oben (S. 354 u. 356) schon dargelegt, oft beträchtliche Steigerungen der Abscheidungspotentiale der Metalle, die mechanische kathodische Polarisationssteigerung. Bei der Herstellung des Glanzkupfers aus gelatinehaltiger Sulfatlösung liegen die Potentiale der Kathode um 0,1 bis 0,2 Volt unedler als bei der Kupferabscheidung aus gelatinefreier Lösung, und zeigen auch, wenigstens im Anfange der Elektrolyse, vorübergehend sprunghafte Aenderungen um mehrere Zentivolt, die wohl den erwähnten Umlagerungen im Niederschlage entsprechen.[8]) Auf der durch die Kolloide be-

---

[1]) W. D. Bancroft und T. R. Briggs, Jour. Ind. and Engin. Chem. **5**, 9 (1913).
[2]) J. N. Pring und U. C. Tainton, Jour. Chem. Soc. **105**, 710 (1914).
[3]) A. Classen, D. R. P. 183 972 (1905); J. A. Nussbaum, Am. Pat 832 024.
[4]) A Classen, D. R. P. 201 663 (1907).
[5]) A. G. Betts a. a. O.; H. Senn a. a. O.
[6]) H. Freundlich und J. Fischer, Z. Elektroch. **18**, 885 (1912); vgl. auch das Referat von F. Peters, Glückauf **55**, 796 (1919).
[7]) F. C. Mathers und O. R. Overman, Chem.-Ztg. **37**, 341 (1913).
[8]) G. Grube u. V. Reuss a. a. O., A. Sieverts u. W. Wippelmann a. a. O.

dingten Ausbildung schlecht leitender Deckschichten auf den kathodisch abgeschiedenen Metallen dürfte auch die Tatsache beruhen, daß an Metallen wie Blei oder Zink durch Kolloidzusatz häufig die kathodische Wasserstoffentwickelung gesteigert wird. Daß es sich bei diesen Kolloidwirkungen um mechanische Passivierung handelt, geht auch daraus hervor, daß — im Gegensatz zur chemischen Passivität der Eisenmetalle — hierbei keine Parallelität zwischen den von diesen Zusätzen bewirkten Aenderungen in der kathodischen und der anodischen Polarisation besteht.[1])

Auf Kolloidwirkungen beruhen auch die Aenderungen, welche kleine Zusätze unedlerer Metalle auf die Abscheidung von Silber aus ammoniakalischer Lösung (0,05-*n* durch *Ag*) ausüben,[2]) wenn diese mit einem Mindestmaß von Ammoniak hergestellt und mit ganz wenig Natronlauge versetzt ist. Während bei 0,001 bis 0,0005 Amp./qcm aus reiner Silberlösung das Metall in getrennten, deutlich kristallinen Anhäufungen ähnlich wie aus verdünnter neutraler Nitratlösung niedergeschlagen wird, bewirkt Gegenwart von kleinen Mengen ammoniakalischer Lösungen von Kupfer, Zink, Kadmium usf. das Auftreten wechselnd gestalteter, aber für den gleichen Zusatz in ihrer Form immer wiederkehrender Abscheidungen von Silber, deren Kristallkorn stets kleiner ist, als bei Abwesenheit dieser Fremdkörper, und welche vor allem immer auf einer sehr dichten, spiegelnden Grundlage von Silber erscheinen; unter Umständen erfolgt die ganze Abscheidung in letzterer Gestalt. Der Grund für diese Erscheinungen ist der, daß in den ammoniakalischen Lösungen der Metalle stets sehr kleine Mengen kolloider Hydroxyde mit den Ammoniakkomplexen im Gleichgewicht stehen, und Anteile dieser Kolloide bei der Elektrolyse schon in die zuerst abgeschiedenen, feinsten Metallniederschläge eingehen, je nach ihrer Natur und Menge mehr oder weniger stark das Wachstum der Silberkriställchen stören und eine sehr dichte und darum glänzende Metallabscheidung veranlassen.

Ganz ähnliches wie in diesen Fällen geschieht nun auch bei der Elektrolyse komplexer Silbersalze.[3]) Elektrolysiert man z. B. eine verdünnte Kaliumsilbercyanid- oder Natriumsilberthiosulfatlösung nur kurze Zeit an einer Platinkathode, so zeigt der Niederschlag eine rotviolette bis blaugraue Farbe, die meist schon beim Bespritzen mit Wasser, in jedem Falle aber in Berührung mit verdünnten Säuren in das Weiß der gewöhnlichen Silberniederschläge übergeht. Bei Behandlung mit verdünnter, etwas Ferrisalz enthaltender Salpetersäure, also beim Auflösen des metallischen Silbers, bleibt ein abwischbarer, hauchdünner Niederschlag auf der Elektrode, welcher höchstwahrscheinlich aus den in den gedachten Komplexsalzen enthaltenen, schwer löslichen Silbersalzen oder dessen Umwandlungsprodukten, Cyansilber bzw. Schwefelsilber, besteht. Indem solche Salze sich bei Beginn der Elektrolyse aus den Komplexen in feinster Verteilung auf der Kathode abscheiden, halten sie durch Adsorption auch das sich abscheidende Metall in einem Zustande weitgehender Verteilung fest und verhindern, daß diese sich zu größeren Einzelkristallen zusammenschließen, bewirken vielmehr, daß eine sehr große Anzahl von Kristallkernen jeder für sich, aber dadurch natürlich in sehr beschränktem Maße, zur Weiterentwicklung gelangen: es entsteht ein dichter Metallniederschlag. Durch Beobachtung dieser vermutlich sehr allgemein bei Komplexsalzen auftretenden, unter Umständen vielleicht auch die Abscheidungspotentiale beträchtlich beeinflussenden (S. 354) Erscheinung hat Kohlschuetter eine erste, auf Versuche begründete Erklärung für die oben schon hervorgehobene Tatsache gegeben, daß mit großer Regelmäßigkeit aus Komplexsalzlösungen dichte, glatte Metallniederschläge entstehen. Daß jener Kolloidniederschlag bzw. die daran sich anlagernden ersten

---

[1]) R. Marc, Z. Elektroch. **19**, 431 (1913).
[2]) V. Kohlschuetter und H. Schacht, Z. Elektroch **19**, 172 (1913).
[3]) V. Kohlschuetter, Z. Elektroch. **19**, 181 (1913).

Silberschichten in der Tat für den weiteren Verlauf der Kristallisation des kathodisch abgeschiedenen Silbers in der gedachten Weise bestimmend sind, konnte er dadurch beweisen, daß an einer nur kurze Zeit in verdünnter Cyankalilösung mit jenem gefärbten Silberniederschlag versehenen, ja selbst an einer vom Silber wieder befreiten, nur mit dem Hauch des feinverteilten Salzes noch bedeckten Kathode in ammoniakalischer oder neutraler Silbernitratlösung auch bei etwas längerer Elektrolyse nicht mehr die sonst hier auftretenden einzelnen, größeren Silberkristalle erschienen, sondern das Silber ganz in der Art wie aus Komplexsalzen abgeschieden wurde. Auch den günstigen Einfluß der kieselfluorwasserstoffsauren Salze auf die dichte Abscheidung mancher sonst locker kristallisierenden Metalle könnte man geneigt sein, auf die in solchen Lösungen nicht fehlende kolloide Kieselsäure zurückzuführen. Aber schon bei der Borfluorwasserstoffsäure und besonders für den günstigen Einfluß der Perchlorate ist an solche Möglichkeit nicht zu denken. Man wird also einen spezifischen Einfluß der Anionen auf das Wachstum der aus den Kationen abgeschiedenen Metalle nicht leugnen können, während die von der Art der Anionen fast unabhängige, nur an das Vorhandensein komplexer Metallionen gebundene Abscheidungsweise der Metalle in der oben dargelegten Auffassung eine sehr einleuchtende Deutung findet.

Es sind aber nicht allein die eigentlichen Sole von Kolloiden, welche auf die Metallabscheidung günstig wirken; auch feine Suspensionen z. B. in Wasser schwer löslicher Flüssigkeiten, haben sich als sehr förderlich für die Erzielung glatter Metallniederschläge erwiesen. So vermag ein Zusatz von ganz wenig Schwefelkohlenstoff selbst den aus cyankalischen Bädern zu erhaltenden Silberniederschlag noch dichter zu machen, ihm Glanz zu verleihen. Die Niederschläge des Bleis aus seiner Perchloratlösung werden noch dichter und glatter, als es durch Kolloidzusätze geschieht, wenn kleine Mengen von Nelkenöl im Elektrolyten vorhanden sind. Vielleicht aber handelt es sich im letzteren Falle wesentlich um die Wirkung kathodisch entstehender kolloider Umwandlungsprodukte des Oels, da erst nach einiger Zeit des Betriebs eines Bades das Nelkenöl in ihm seine günstige Wirkung betätigt.[1]) An sich wäre aber wohl auch die Wirksamkeit feiner Suspensionen sehr zu verstehen, da auch solche von den Metallen adsorbiert werden.

Den Kolloiden ähnlich adsorbierbar sind auch hochmolekulare, normal gelöste Stoffe wie Alkaloide, Farbstoffe u. a.; auch solche können von kathodisch abgeschiedenen Metallen aufgenommen werden. Darauf beruht wohl die oben (S. 354) erwähnte Tatsache, daß die Abscheidungspotentiale von Metallen ebenso wie durch Kolloide auch durch gewisse hochmolekulare gelöste Stoffe eine Steigerung erfahren[2]). Ein solches, das Phloridzin, ein kristallisiertes Glukosid, vermag auch in hervorragendem Grade die Dichtigkeit des aus Perchloratlösung abgeschiedenen Bleis zu steigern[1]), ähnlich wie Chinin das Elektrolytzink, wenigstens in dünner Schicht, feinkörniger machen kann.

Adsorptionserscheinungen bedingen auch die eigentümlichen Erscheinungen, daß elektrolytisch abgeschiedene Metalle auf der Oberfläche des Elektrolyten schwimmend erscheinen[3]). Wird nämlich eine Drahtspitze oder kleine Scheibe als Kathode gerade auf die Oberfläche einer von Ammoniaksalzen freien Zinksulfatlösung gebracht, während am Grunde des Elektrolyten sich eine wagerecht gestellte Anode befindet, so breitet sich das Zink, welches der Strom abscheidet, von der Kathode aus auf der Oberfläche der Lösung als dünnes, nach

---

[1]) F. C. Mathers und O. R. Overman a. a. O. Vgl. hierzu auch R. Marc, Z. Elektroch. **19**, 435 (1913).

[2]) M. le Blanc, Abhdlg. d. Buns.-Ges. **3**, S. 58 u. 59 (1919). A. Mazzucchelli, Atti d. R. Acc. d. Lincei 23, II, 503 u. 626 (1914).

[3]) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Würzburger Phys. med. Ges. 1886; F. Mylius und A. Fromm, Ann. Phys. [3] **51**, 593 (1894); H. Freundlich und W. Novikow, Z. Elektroch. **16**, 394 (1910); A. Titow und S. Lewi, Chem.-Z. 1915, I, 932.

oben trockenes, bald fein verästeltes, bald blattförmiges Gebilde aus. Bedingt ist die Erscheinung durch Gegenwart von Sauerstoff und durch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen, die fettartig auf der Oberfläche des Elektrolyten schwimmen. Diese benetzen das sich hier abscheidende Zink, zumal wenn es durch den Sauerstoff etwas oxydiert wird, halten es an der Oberfläche fest und verhindern dadurch sein Hineinwachsen in den Elektrolyten, ähnlich wie eine mit Oel benetzte, rostige Nadel nicht in Wasser untersinkt. Da diese Oelschicht den Stromdurchtritt auf der Breitseite des Blattniederschlages mindestens sehr erschwert, erfolgt dieser leichter an dessen Spitzen und führt so zur Ausbreitung des Metalles längs der Oberfläche. An der Grenze von Tropfen, die aus in Wasser nicht löslicher Flüssigkeit bestehen und in einer Zinksulfatlösung schweben, kann elektrolytisches Zink entlang wachsen, wenn man die Oberfläche der Tropfen eben mit der Kathode berührt. Ebenso kann an der Oberfläche von Silbernitratlösungen, z. B. bei längerer Benutzung des Silbercoulometers an freier Luft für sehr kleine Stromstärken, das Silber sich an Staub- oder reduzierten Silberteilchen blätterig oder nadelig längs der Oberfläche ausbreiten und nach der Anode hinüberwachsen. Man wird die Störung vermindern und beseitigen, wenn man durch eine Glasplatte den Staub der Luft vom Silbercoulometer fernhält.

2. Das Verhalten der Metalle an der Anode.

a) Allgemeines.

Wird eine metallische Elektrode anodisch polarisiert, so sind die dabei zu beobachtenden Erscheinungen im allgemeinen folgende:

1. Die ganze anodische Stromarbeit wird durch den Uebergang von Metallionen aus der Anode in den Elektrolyten gedeckt, die Anode ist eine *lösliche Anode*; dies trifft zu z. B. bei den Anoden aus Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, welche in die Lösungen ihrer einfachen oder vieler ihrer komplexen Salze tauchen.

2. Die anodische Stromarbeit wird ausschließlich durch den Vorgang der Entladung von Anionen bestritten, die Anode ist eine *unlösliche Anode*. Dies trifft fast streng zu an Anoden aus Platin und annähernd an solchen aus Iridium, Palladium, Eisen oder Nickel, bei den beiden zuletzt genannten Metallen zumal dann, wenn sie in Alkalilauge als Anoden dienen.

3. Die anodische Stromarbeit besteht gleichzeitig in einer Metallauflösung *und* einer Entladung von Anionen, die Anode ist eine *teilweise lösliche Anode*. Fälle wie der, daß an einer Kupferanode in Natronlauge gleichzeitig Kupferoxyd entsteht und Sauerstoff entweicht, oder wie der, daß an einer Goldanode in kalter Salzsäure Gold sich löst und zugleich Chlor sich entwickelt, gehören hierher.

Befinden sich Metallelektroden in einer derartigen Beschaffenheit, daß sie bei anodischer Polarisierung, also unter äußerem Zwange, ganz oder teilweise unlöslich sind, so ist das der gleiche Zustand, wie der früher schon erörterte, in welchem Metalle die Fähigkeit, freiwillig ihre Ionen in einen angrenzenden Elektrolyten zu entsenden, nur noch in mehr oder weniger gehemmtem Maße zu betätigen vermögen. Wir bezeichneten diesen als den *passiven Zustand* und lernten ihn als das Ergebnis von Oxydationsvorgängen kennen. Es ist darum nur zu erwarten, daß er besonders leicht unter dem Einfluß anodischer Polarisierung an den dazu geeigneten Metallen in die Erscheinung tritt. Die löslichen Anoden, welche ohne so starke Hemmungen auf die polarisierenden Einflüsse reagieren, hat man dann den *aktiven Metallen* an die Seite zu stellen, welche sich unter einem von ihrem Ruhepotential nicht allzu fernen Potentiale lösen. Beide Zustände können auch bei anodischer Polarisierung an dem gleichen Metalle je nach den äußeren Umständen ineinander übergehen und dabei mannigfache Ab-

stufungen durchlaufen. Die Grenze zwischen ihnen ist daher auch hier nicht ohne Willkür zu ziehen. In Analogie zu der bei Besprechung des freiwilligen Inlösunggehens der Metalle getroffenen Abgrenzung wollen wir als aktiv jeden Zustand der Anoden bezeichnen, in welchem der Anodenvorgang vollständig oder ganz vorwiegend in der Aussendung der am leichtesten sich bildenden Metallionen besteht, und als passiv einen solchen, in welchem an der Anode in erheblichem Maße ein neuer, höhere anodische Polarisierung als der erst gedachte erfordernder Vorgang eintritt, wie die Aussendung schwerer sich bildender, höherwertiger Metallionen oder die Entladung von Anionen. In jedem dieser Zustände kann das Anodenpotential noch beträchtlich wechselnde Werte annehmen; zwischen ihnen durchläuft es — oft sprunghaft wie über ein Grenzstromgebiet hin — ein mehr oder weniger breites Zwischengebiet sehr veränderlicher Anodenzustände.

b) Das Verhalten löslicher Anoden.

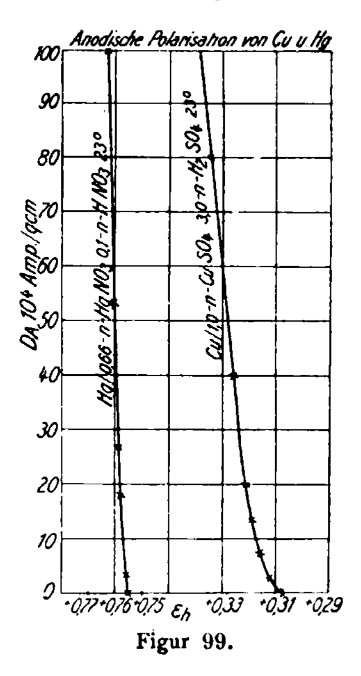
1. Das Potential sich lösender Anoden.

Das Inlösunggehen eines Metalles an der Anode ist die Umkehrung seiner Abscheidung an der Kathode. Taucht ein lösliches Metall in die Lösung eines seiner Salze, so wird, wenn die kathodische Abscheidung dieses Metalles Arbeit gegen dessen Lösungsdruck erfordert, wie bei Zink, bei seiner reversibelen Auflösung unter anodischer Polarisierung die gleiche Arbeit gewonnen werden, und wenn die Metallabscheidung, wie bei Kupfer, einen Arbeitsgewinn bedeutet, so wird die anodische Auflösung die gleiche Arbeit verbrauchen. Besteht also eine lösliche Anode aus d e m s e l b e n Metall wie dasjenige ist, welches aus der Lösung an der Kathode niedergeschlagen wird, so hat die Gesamtarbeit an den Elektroden, sofern die Elektrodenvorgänge ohne merkliche Reaktionswiderstände erfolgen, den Betrag Null, und dem Strome fällt keine andere Arbeit zu, als die an der Anode in den Elektrolyten übergehenden Metallionen nach der Kathode zu befördern, die Klemmenspannung ist jetzt also nur $= JW$ und wird gleich Null, wenn auch $J = 0$ wird, d. h. unter solchen Bedingungen kann mit beliebig kleinen Spannungen Stromdurchgang durch den Elektrolyten erfolgen. Das ist die Erscheinung, deren theoretische Wichtigkeit für das Verständnis des Faradayschen Gesetzes und für die elektrolytische Dissoziationstheorie oben (S. 55) hervorgehoben wurde.

Das eben Erörterte ist ein Idealfall. Bei endlicher Stromdichte tritt, wie oben (S. 294) schon dargetan wurde, auch beim anodischen Inlösunggehen von Metallen Konzentrationspolarisation auf. Auch bei lebhaft bewegtem Elektrolyten konzentriert sich die Lösung dicht an der Anode, weil weniger Metallionen aus ihr in gegebener Zeit fortwandern oder -diffundieren können, als in der gleichen Zeit aus der Anode in die Lösung übertreten. Auch wurde als Folgerung hieraus schon dargetan, daß die für einen anodischen Lösungsvorgang praktisch anzuwendende Stromdichte dadurch einen oberen Grenzwert erhält, daß in der unmittelbaren Anodennähe die Sättigung der Lösung mit dem in ihr vorhandenen Salze des Anodenmetalles nicht erreicht werden darf. Bis dahin steigt die Stromdichtepotentialkurve für die gedachte anodische Metallauflösung steil an. Das Verhalten von Blei- oder Quecksilberanoden in ihren Nitratlösungen ist hierfür bezeichnend;[1]) die auf Quecksilber bezügliche Kurve in Figur 99 erläutert dies. Nimmt man hinzu, daß die kathodische Metallabscheidung bei endlicher Stromdichte zu einer Konzentrationsverminderung an der Kathode führt, so entsteht zwischen Anode und Kathode, wenn sie aus demselben Metall bestehen, eine Konzentrationskette, deren positiver Pol an der Anode liegt, deren EMK also die Rolle einer freilich nur kleinen Polarisationsspannung spielt. Diese wird offenbar um so

[1]) M. LE BLANC, Abhdlg. d. Buns.-Ges. 3 (1910).

größer sein, je geringer die Flüssigkeitsbewegung und je höher die Stromdichten an den Elektroden sind; bei sehr kleinen Strömen ist sie praktisch zu vernachlässigen, und dann gilt streng, daß die Polarisationsspannung bei Benutzung löslicher Anoden und von Kathoden desselben Metalles Null beträgt.

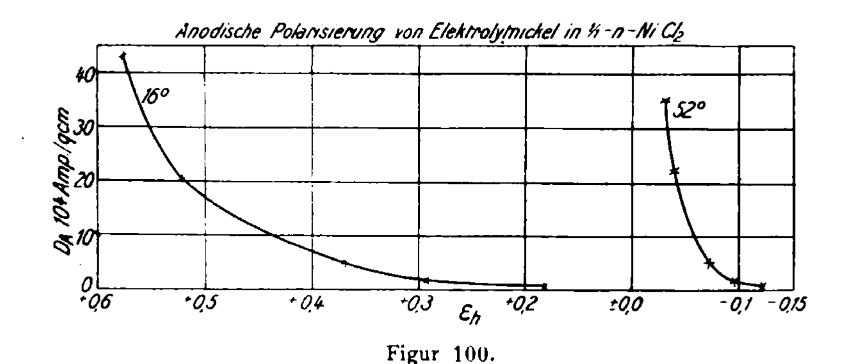


Figur 99.

Nicht immer ist die Polarisation an löslichen Anoden so klein, wie es bei bloßer Konzentrationspolarisation der Fall sein müßte. Schon Zink, Kadmium, und namentlich Kupfer polarisieren sich [1]) als Anoden in ihren Sulfatlösungen deutlich stärker, als es die möglichen Konzentrationsänderungen veranlassen könnten; die in Figur 99 auf Kupfer bezügliche Kurve zeigt dies. Diese Erscheinungen gehen den für die kathodischen Polarisationen oben erwähnten durchaus parallel. Demgemäß sind auch wieder bei den Eisenmetallen die anodischen Polarisationen besonders stark;[1]) die in Figur 100 auf das auch hier mit quantitativer Stromausbeute erfolgende Inlösunggehen von Nickel in Nickelchloridlösung bezüglichen Kurven [2]) kennzeichnen dies.

Als chemische, auf beschränkter Geschwindigkeit der die Anoden lösenden Vorgänge beruhende Polarisationen werden sie durch gesteigerte Temperatur vermindert. Diese muß ein Aufrichten der Stromdichtepotentialkurven hervorrufen; sowohl für Kupfer in Sulfatlösungen,[1]) wie für Nickel in Chloridlösungen trifft dies zu, wie z. B. die auf letzteren Vorgang und auf 52° bezügliche Kurve in Figur 100 dartut. Der Umstand, daß hier der Anodenvorgang ausschließlich in der Auflösung des Metalles besteht, zeigt, daß wir uns bei allen diesen Potentialen noch im Gebiete des aktiven Zustandes befinden.

Ist die Geschwindigkeit der Auflösung der Metalle eine beschränkte, so wird sie auch von der Struktur der Metalle mitbestimmt. So ist Kupfer, welches aus-



Figur 100.

geglüht und in einer reduzierenden Atmosphäre, z. B. in Methylalkoholdämpfen, abgeschreckt ist, weniger polarisierbar als gewöhnliches, gewalztes Kupfer,[1]) und ein beträchtlicher Unterschied in der gleichen Richtung besteht zwischen gegossenem und gewalztem Nickel.

[1]) M. LE BLANC a. a. O.
[2]) A. SCHWEITZER, 15, 606 (1910); vgl. auch E. P. SCHOCH, Am. Chem. Jour. 41, 240 (1909).

II. Das Verhalten einer chemisch einheitlichen, löslichen Anode.

Betrachten wir nun die Erscheinungen bei der Auflösung einer Anode etwas näher, wobei der Einfachheit halber Vorgänge mit so großen Reaktionswiderständen, wie sie z. B. die Auflösung von Nickelanoden bietet, zunächst außer Betracht bleiben sollen. Der einfachste Fall ist dabei der, daß die Anode aus einem chemisch einheitlichen Metalle besteht, welches nur Ionen von e i n e r Wertigkeitsstufe aussendet, wie z. B. Kadmium oder Zink. Für solche Anoden sollte man ein restloses Inlösunggehen erwarten. In Wirklichkeit trifft dies aber auch in solchen Fällen nicht ganz streng zu, sondern es hinterbleibt meist eine gewisse Menge des Anodenmetalles in feiner Verteilung, als sogenannter A n o d e n - s c h l a m m, auf den noch unangegriffenen Resten der Anode. Die Ursache hierfür liegt im folgenden: Die einzelnen Teile eines auch chemisch einheitlichen, starren Metallstückes sind im allgemeinen untereinander mechanisch verschieden: kaltbearbeitete Metalle haben aber einen etwas höheren Energieinhalt als unbearbeitete. Da die elektrolytische Lösungstension (vgl. S. 186) eines Metalles der Ausdruck seiner freien Energie ist, haben mechanisch bearbeitete, gewalzte, gehämmerte oder zu Draht gezogene und damit stets härter gemachte Metalle einen freilich meist nur um Bruchteile des Millivolt höheren Lösungsdruck als ganz unbearbeitete, ruhig aus dem Schmelzfluß erkaltete und dann stets weichere Metalle.[1]) So wächst die Lösungsgeschwindigkeit des kohlenstoffhaltigen Eisens in verdünnten Säuren mit dem Grade seiner Bearbeitung, und diese Aenderung kann durch nachträgliches Erwärmen auf 500—600° wieder aufgehoben werden.[2]) Beim Kristallisieren eines Metallstückes kommen nun unter dem Einfluß der Zusammenziehung beim Erkalten, wenn dieses nicht ganz gleichförmig, also nicht äußerst langsam geschieht, stets einzelne Teile unter Druck- oder Zugspannung, erlangen also gewisse Unterschiede im Lösungsdruck. Der Strom aber sucht stets die geringste Arbeit zu leisten, löst daher zunächst die leichter löslichen Anteile und läßt schwerer lösliche Teilchen zurück. Gelangen diese dabei in schlechten Kontakt mit der Anode, so entziehen sie sich noch mehr der Wirkung des Stromes und gehen in den Anodenschlamm über.

Bemerkenswert und auf den ersten Blick im Widerspruch mit dem Gesagten ist es, daß sehr oft die äußersten Teile gewalzter oder gegossener Metallstücke, die Walzhaut bzw. die Gußhaut, chemisch widerstandsfähiger sind als das Innere des Stückes, obgleich gerade hier scheinbar die stärksten Druck- bzw. Zugspannungen herrschen. Aber es kommt neben diesen für die Angreifbarkeit wohl auch der Grad der Verdichtung, der gegenseitigen Verfilzung der Kristalle in Betracht, der in diesen Schichten am größten ist. Es kann daher bei gewalzten Anoden aus leicht löslichen Metallen vorkommen, daß die oberflächlichen Schichten der Anode beim Lösen zum großen Teil übrig bleiben, während die darunter liegenden Teile gelöst, die Elektrode gleichsam ausgehöhlt wird.[3]) dies ist bei technischem (bleihaltigem) Zink wie bei Silber beobachtet.

III. Das anodische Verhalten von Legierungen.

Der oben vorausgesetzte Fall, daß ein chemisch einheitliches Metall als Anode dient, ist praktisch immer nur mehr oder weniger angenähert zu verwirklichen, da absolut reine Metalle streng genommen nicht herstellbar sind.[4])

Das anodische Verhalten von L e g i e r u n g e n wird offenbar s t e t i g übergehen in dasjenige scheinbar chemisch einheitlicher Stoffe.

---

[1]) W. Spring, Bull. de l'Acad. de Belg. 1903, 1074; G. Tammann, Z. anorg. Ch. **107**, 171 (1919).

[2]) Vgl. Z. Elektroch. **16**, 992 (1910).

[3]) F. Mylius und R. Funk, Z. anorg. Ch. **13**, 151 (1897).

[4]) Bis zu welchem Maße der Reindarstellung von Metallen man zurzeit gelangt ist, lehrt die Untersuchung von F. Mylius, Z. anorg. Ch. **74**, 407 (1912).

Eine Legierung ist ein Gemenge mehrerer, mindestens in chemisch nachweisbarer Menge vorhandener Metalle; sie kann unter Umständen auch kleine Mengen von Metalloxyden, -sulfiden, -phosphiden, -karbiden usf. enthalten, muß aber stets durchaus metallische Eigenschaften besitzen. Um ein näheres Bild von der Natur der Legierungen zu gewinnen, wollen wir hier lediglich den einfachsten Fall erörtern, daß die Legierung aus zwei Metallen *A* und *B* besteht.

Eine solche Legierung ist im starren Zustande im allgemeinen inhomogen. Für die Bestandteile des in der Legierung vorliegenden Gemenges kommen folgende Fälle in Betracht[1]):

1. *A* und *B* vermögen sich weder miteinander zu verbinden noch Mischkristalle zu bilden: Es kristallisiert aus dem zunächst homogenen Schmelzfluß beim Erkalten allmählich derjenige Bestandteil aus, für welchen die Schmelze den Sättigungsgrad erlangt, etwa *A*; dann gelangt *B* in der verbleibenden Mutterlauge in immer größere Konzentration und erniedrigt deren Schmelzpunkt immer tiefer unter denjenigen des reinen Metalles *A*. Endlich ist dadurch bei der immer tiefer gewordenen Temperatur auch die Sättigung der Mutterlauge mit *B* erreicht, und dies kristallisiert ebenfalls mit aus; dadurch aber wird der Rest bei der herrschenden Temperatur zu reich an *A*, und dieses kristallisiert alsbald mit, usf. Jetzt erstarrt also die Mutterlauge im ganzen zu einem sehr innigen Gemisch von *A* und *B*, und zwar dem niedrigst schmelzenden, dem sogenannten e u t e k t i s c h e n G e m e n g e, welches nun die zuvor ausgeschiedenen Kristalle von *A* miteinander verkittet. Auch im eutektischen Gemenge liegen noch gröbere, zum mindesten unter dem Mikroskop erkennbare Kristalle von *A* und *B* nebeneinander.

2. *A* und *B* können sich miteinander zu einer oder mehreren, nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzten, Verbindungen vereinigen. Jede solche Verbindung spielt dann die Rolle eines Einzelindividuums für die Erstarrungsverhältnisse. Geben etwa *A* und *B* nur die Verbindung A_xB_y, so spielt diese, solange von *A* mehr in einer Schmelze vorhanden ist als dieser Formel entspricht, gegenüber *A* die Rolle von *B* im Falle I, und sobald *B* im Ueberschuß ist, ihm gegenüber die von *A*. In der erstarrten Legierung befindet sich dann im ersten Falle, je nachdem im Schmelzflusse *A* oder A_xB_y zuerst die der Sättigung entsprechende Konzentration erreicht, *A* oder A_xB_y neben einem sehr innigen Gemisch von *A* und A_xB_y, und im zweiten Falle das eutektische Gemisch von A_xB_y und *B* gegenüber A_xB_y oder *B*.

3. *A* und *B* haben auch im festen Zustande ein Lösungsvermögen für einander, sie bilden Mischkristalle. In diesen durchdringen sich beide Metalle atomar, d. h. ihre Atome besetzen nach dem Mengenverhältnis von *A* und *B* in regelmäßiger Abwechslung das Punktgitter des Kristallsystems, in dem die Mischung kristallisiert. Hier sind auch mit den feinsten optischen Mitteln die beiden Bestandteile nicht mehr nebeneinander erkennbar. Solche Mischkristalle können nicht nur zwischen den reinen Metallen, sondern auch zwischen einem von ihnen und einer Verbindung A_xB_y auftreten. Für die Erscheinungen beim Kristallisieren solcher Legierungen aus dem Schmelzfluß kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

a) Die miteinander kristallisierenden Bestandteile tun dies in allen Mischungsverhältnissen. Je nachdem dabei die beiden Metalle sich im festen Zustande gleich leicht, schwerer oder leichter lösen als im flüssigen, werden die aus einer gegebenen Schmelze sich abscheidenden Kristalle während des ganzen Erstarrungsvorganges die gleiche oder eine stetig sich ändernde Zusammensetzung haben. Hält man aber im letzteren Falle die erstarrte Legierung noch längere Zeit auf Temperaturen,

---

[1]) Vgl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie Bd. VI: A. FINDLAY, Einführung in die Phasenlehre und ihre Anwendungen, Leipzig 1907; ferner zahlreiche Untersuchungen von G. TAMMANN und seinen Schülern in der Z. anorg. Ch. Eine sehr gute, kurze Zusammenstellung der Untersuchungsmethoden und der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten gibt A. SIEVERTS, Z. angew. Ch. 20, 1595 (1907).

in denen die Atome noch genügende Diffusionsgeschwindigkeit haben, so streben sie durch die ganze Kristallmasse in der Weise zum Gleichgewichtszustande, daß sie nach ihrem Mengenverhältnis ganz gleichmäßig das Punktgitter des Kristallsystems besetzen. Es kann sich also in jedem Falle ein durchweg homogenes Kristallaggregat bilden.

b) Die miteinander kristallisierenden Bestandteile haben im festen Zustande nur ein begrenztes Lösungsvermögen füreinander: es besteht eine starre gesättigte Lösung von *B* in *A* und eine starre gesättigte Lösung von *A* in *B*. So lange das Mischungsverhältnis von *A* und *B* so liegt, daß entweder *A* reichlicher vorhanden ist als in der gesättigten Lösung von *B* in *A*, bzw. für *B* entsprechendes gilt, liegt Fall a) vor. Ueberschreitet das Mischungsverhältnis aber die Grenzen zwischen beiden gesättigten Lösungen, so bestehen die erstarrten Legierungen aus Gemischen der beiden gesättigten, starren Lösungen, die sich dann auch im starren Zustande nicht mehr auszugleichen vermögen.

c) Von den miteinander kristallisierenden Bestandteilen hat nur einer, etwa *A*, auch im starren Zustande ein begrenztes Lösungsvermögen für den anderen, nicht aber der zweite. Dann erstarrt die Legierung wieder homogen nach a), so lange die Menge von *B* nicht größer ist als seiner gesättigten Lösung in starrem *A* entspricht. Bei weiterer Steigerung von *B* tritt Fall 1 ein; nur tritt dabei an Stelle von *A* die gesättigte starre Lösung von *B* in *A*.

Die technisch wichtigsten, durch wertvolle mechanische Eigenschaften ausgezeichneten Legierungen sind neben den dem Falle 1 entsprechenden vor allem die nach Fall 3 konstituierten, unter denen die unter 3 a) fallenden bei weitem die häufigsten sind. Die Metallverbindungen sind sehr oft durch große Sprödigkeit ausgezeichnet, Legierungen, in denen sie vorwalten, kommen nur selten zu technischer Anwendung.

Das anodische Verhalten von Legierungen wird in erster Linie durch ihr Potential bestimmt.

Handelt es sich um Gemenge, wie sie in den nach Fall 1 und 2 erstarrten Legierungen vorliegen, so zeigen sie das Potential des unedleren ihrer beiden Bestandteile [1]), so lange auch nur kleine Mengen von diesem an ihrer Oberfläche zur Betätigung ihres elektrolytischen Lösungsdruckes gegen die Lösung gelangen können.[2]) Ein dem Fall 1 entsprechendes Metallpaar wird dann bis zu den an seinem unedleren Partner ärmsten Legierungen dessen Potential zeigen. Dagegen wird dies bei Fall 2 nur so lange der Fall sein, als freies unedleres Metall neben seiner Verbindung vorliegt, bis also bei fortschreitend wachsender Menge des edleren Bestandteils der Legierung das Atomverhältnis in ihr das der Verbindung eben überschreitet. Durch Eintritt chemischer Bindung wird die freie Energie, also auch die Lösungsspannung mindestens des unedleren Bestandteiles der Verbindung herabgemindert; das Potential einer Metallverbindung muß also edler sein als das ihres unedleren Bestandteiles und kann auf das des edleren Bestandteiles herabgehen, da — auch wenn dessen Lösungsdruck in der Verbindung vermindert ist — ein kleiner Ueberschuß von ihm das eigene Potential der Verbindung erteilen wird. Als Beispiele dieser beiden Fälle kann das in Figur 101 durch Kurven I und II veranschaulichte elektromotorische Verhalten der Kadmium-Zinn- und der Zinn-Kupfer-Legierungen [3]) dienen. Nach ihrem Verhalten beim Erstarren entspricht

---

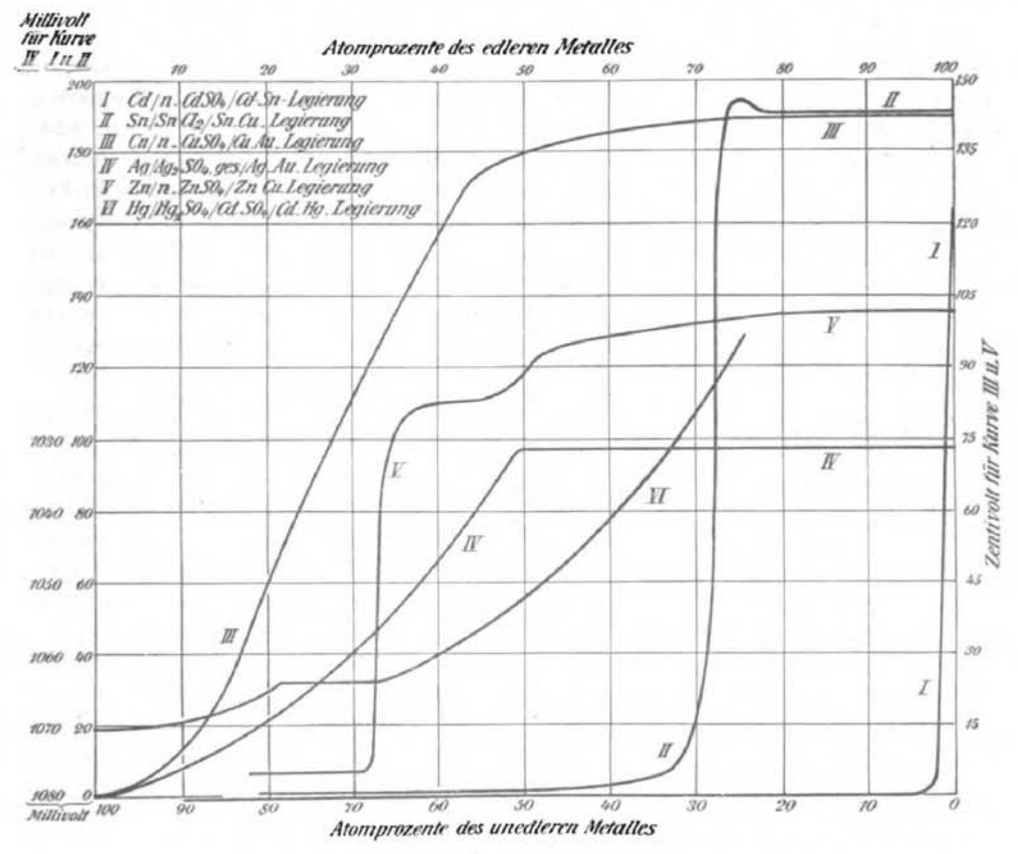
[1]) Vgl. W. Ostwald, Allgem. Ch. II, **1**, 906; W. Nernst, Z. phys. Ch. **22**, 539 (1897); A. Ogg, ebenda **27**, 285 (1898); F. Haber, Z. Elektroch. **8**, 541 (1902); W. Reinders, Z. phys. Ch. **42**, 225 (1903).

[2]) St. Lindeck, Ann. d. Phys. [3], **35**, 311 (1888).

[3]) M. Herschkowitsch, Z. phys. Ch. **27**, 123 (1898); N. A. Puschin, Z. anorg. Ch. **56**, 1 (1907); N. A. Puschin und P. N. Laschtschenko, ebenda **62**, 34 (1909). Vgl. auch die Untersuchungen von R. Kremann und seinen Mitarbeitern, Z. Metallk. **12**, 185, 209, 246, 257, 273, 289, 303, 363, 358, 403, 411, 414, 444 (1920), 13, 19, 66 (1921).

die erstere durchaus dem Fall 1; man sieht, bis nahe zum Verschwinden des Kadmiums zeigen diese Legierungen dessen Potential. Zinn und Kupfer dagegen bilden die wohl gekennzeichnete Verbindung $SnCu_3$; ist deren Zusammensetzung mit 25 Atomprozenten *Sn* erreicht, so ist das Potential der Legierung auf den Wert des Kupfers herabgeschnellt, entsprechend der Tatsache, daß die Verbindung $SnCu_3$ Kupfer aus seinen Lösungen nicht zu fällen vermag, sondern nur noch Silber.

Besonderes Interesse beanspruchen die nach Fall 3 aus Mischkristallen (starren Lösungen) bestehenden Legierungen; wir wollen uns dabei auf die Erörterung von Fall 3a) für das elektromotorische Verhalten beschränken. Der Dampfdruck von Lösungen wird, wie wir oben (S. 57) sahen, durch gelöste Fremdstoffe nach deren Konzentration in stetig zunehmendem Maße herabgemindert. Ebenso sollte



Figur 101.

auch in einer festen metallischen Lösung, in der der unedlere Bestandteil zunächst überwiegen mag, also als Lösungsmittel angesehen werden kann, dessen elektrolytischer Lösungsdruck stetig abnehmen in dem Maße, wie die Konzentration des edleren Bestandteils als des gelösten Stoffes in ihr steigt. Da eine Grenze der gegenseitigen Löslichkeit für unseren Fall nicht besteht, sollte das Potential solcher Legierungen von *A* und *B* in dem Maße wie ihre Zusammensetzung von reinem *A* zu reinem *B* stetig sich ändert, von dem Werte, den es für *A* hat, stetig auf den für *B* übergehen. Diese Ueberlegung setzt aber voraus, daß die ganze Legierung ihrer Zusammensetzung nach mit dem Elektrolyten im Gleichgewicht bleibt, d. h. daß, nachdem an der äußersten Oberfläche das unedlere Metall bei der Potentialbildung in den Elektrolyten übergetreten ist, es sich hier aus dem Innern der Legierung so weit ergänzt, daß die Zusammensetzung der Oberfläche immer mit der der gesamten Legierung übereinstimmt. Das wird aber bei den Temperaturen, bei denen wässe-

rige Lösungen bestehen können, durch die im starren Zustande geringe Beweglichkeit der Atome verhindert. Nur ausnahmsweise kann daher bei diesen Temperaturen das unter der Annahme der Gleichgewichtseinstellung hergeleitete elektromotorische Verhalten der Legierungen auch tatsächlich hervortreten, nämlich dann, wenn wenigstens einer der Bestandteile bei gewöhnlicher Temperatur dem flüssigen Zustande nahe genug steht, daß die Atome in der Legierung die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Beweglichkeit noch besitzen. Das elektromotorische Verhalten der festen Amalgame des Kadmiums und Silbers [1]) ist bisher allein als dieser Bedingung unterworfen beobachtet. Kurve VI in Figur 101 zeigt das elektromotorische Verhalten festen Kadmiumamalgams; das horizontale Stück zwischen 80 und 65 % *Cd* entspricht dem Nebeneinanderbestehen zweier festen Lösungen, also Fall 3b).

In der überwiegenden Zahl von Fällen werden schon sehr erhebliche Konzentrationen des unedleren Bestandteils durch den edleren an der vollen Betätigung ihres Lösungsdruckes verhindert; andererseits zeigt jener auch bei Gegenwart größerer Mengen des edleren Metalles seinen vollen Wert ähnlich wie in einem gröberen Gemenge. Die genaueren Untersuchungen von G. Tammann [2]) haben nun gezeigt, daß die Grenze, von der an in solchen Fällen eine deutliche Schutzwirkung des edleren Metalles auf das unedlere, also eine völlige Verhinderung von dessen normaler elektromotorischer und chemischer Betätigung eintritt, dann erreicht wird, wenn auf insgesamt je 8 in der Legierung vorhandene Atome ganzzahlige Bruchteile, meist 1, 2 oder 4 Atome, des edleren Metalles kommen. So wirken *Au*, *Cu*- oder *Au*, *Ag*-Legierungen auf Palladiumlösungen nicht fällend oder werden von Schwefelammonium nicht mehr angegriffen, wenn ihr Goldgehalt $^2/_8$ der vorhandenen Atome übersteigt; *Au*, *Ag*-Legierungen widerstehen vollständig den Angriffen oxydierender Säuren (Salpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure), sobald sie mehr als $^4/_8$ ihres Atombestandes an Gold enthalten, und *Au*, *Cu*-Legierungen hören sogar auf, Silber zu fällen, sobald ihr Goldgehalt nur $^1/_8$ überschreitet. Diese Grenzen werden unscharf, wenn auch in ihrer Lage meist nicht sehr stark verändert, wenn durch zu schnelles Erkalten oder ungenügendes Wiederanwärmen oder durch mechanische Bearbeitung, wozu schon das Polieren gehört, die regelmäßige Lagerung der Atome im Kristall nicht erreicht oder gestört ist. Auch die Gegenwart zweier unedleren Metalle, wie *Ag* und *Cu* neben *Au*, wirkt in gleicher Richtung.

Seine Begründung findet dieses merkwürdige Gesetz darin, daß nach einer geometrischen Ueberlegung in dem dem regulären System angehörenden Raumgitter (14-Punkt-Gitter), in dem eine große Anzahl von Metallen kristallisieren, ein Aufbau von Mischkristallen, in dem die eine Komponente von 8 Gitterpunkten die einen, die andere die übrigen Punkte mit ihren Atomen besetzt, vor allen anderen möglichen durch Einfachheit und Regelmäßigkeit ausgezeichnet ist. Kommt ein solches System mit einem chemischen Agens in Berührung, das auf seinen unedleren Bestandteil einzuwirken vermag, so kann dieser einer solchen Wirkung nur unterliegen, wenn das Agens ihn durch die ganze Masse hin erreichen, den Kristallaufbau also zum Zusammenbruch bringen kann. Dazu muß dieses Agens, nachdem es an der äußersten Oberfläche das unedlere Metall beseitigt hat, in der folgenden Gitterebene die mit jenem abwechselnd angeordneten edleren Atome umgehen, gewissermaßen Engpässe, die zwischen den in der ersten Ebene verbliebenen und den in der nächsten Ebene folgenden edleren Atomen gebildet werden, durchdringen können. Es leuchtet ein, daß nicht jedes Agens das in gleicher Weise kann, und daß sobald im Achteraufbau die edleren Atomen eine gewisse Zahl erlangt haben, sie einem chemischen Agens den Weg verlegen müssen, das, so lange noch etwas

---

[1]) H. C. Bijl, Z. phys. Ch. **41**, 652 (1902); W. Reinders, ebenda **54**, 609 (1907).

[2]) Z. anorg. Ch. **107**, 1 (1919); **112**, 233 (1920); 113, 1 (1920); L. Nowack, ebenda **113**, 1 (1920).

weniger von ihnen da war, hie und da noch Achterverbände traf, die es zerstören konnte, und das damit in den Aufbau des Kristalls eindringen, ihn unterminieren und mit der Zeit zum Zusammenbruch bringen konnte. So führt also der den Platzwechsel der Atome hindernde Mangel an Beweglichkeit zusammen mit ihrer gleichmäßigen Anordnung im Gitterverbande dahin, daß Mischkristalle in chemischer Hinsicht sich so verhalten, als wären zwischen ihren Atomen chemische Kräfte tätig, welche zwischen edleren und unedleren Metallen chemische, durch einfache, ganzzahlige Atomverhältnisse gekennzeichnete Verbindungen erzeugten.

Diese Erscheinungen treten auch im elektromotorischen Verhalten der metallischen Mischkristalle hervor. Kurve III und IV in Figur 101 veranschaulichen dies für *Cu, Au-* und *Ag, Au*-Legierungen. Man sieht, wie nach Ueberschreiten von 50 Atomprozenten ($= {}^4/_8$) des edleren Metalles die Legierung nur noch dessen Potential zeigt, während der unedlere Bestandteil bis dahin allmählich in seiner Spannung herabgeht.

Ein Beispiel etwas verwickelterer Art bieten die durch Kurve V wiedergegebenen *Zn, Cu*-Legierungen [1]. Aus dem Verhalten der Schmelzflüsse lassen sich hier keine Schlüsse auf die Formel der wahrscheinlich auch hier einer bestimmten mikroskopisch hervortretenden Kristallart entsprechenden Verbindung ziehen. Dem starken Potentialabfall bei 85 Atomprozenten *Zn* entspricht sicherlich eine Verbindung, aber er liegt hier ebenso wie die Grenze der Einwirkung der Lösungen edlerer Metalle nicht bei einem einfachen Atomverhältnis. Möglicherweise liegt eine Verbindung Cu_2Zn_3 vor, mit 60 Atomprozenten *Zn*, die gewisse Zinkmengen, mit denen die Verbindung nachweislich Mischkristalle bildet, schützt. Ihr Potential geht zunächst nicht auf das des Kupfers herab, sondern bleibt noch etwa 0,2 Volt unedler, geht aber bald bei weiter steigendem Kupfergehalt annähernd auf dessen Potential herab, indem die Verbindung auch mit Kupfer Mischkristalle bildet. Die oben (S. 372 u. 375) erwähnte, depolarisierende Wirkung des *Cu* auf *Zn* findet hierin ihre Bestätigung.

Dem anodischen Angriffe wird hiernach eine aus Mischkristallen bestehende Legierung nur dann weitgehend unterliegen, wenn der unedlere Bestandteil in ihr stark überwiegt. Aehnliches gilt aber auch für die nach Fall 1 und 2 konstituierten Legierungen. Denn auch hier kann der auf der Anode zurückbleibende edlere Bestandteil, und zwar rein mechanisch, das Herandringen des Elektrolyten an tiefere Stellen der Anode verhindern, also wiederum eine Schutzwirkung ausüben. Wann diese eintritt, hängt bei diesen mechanischen Gemengen außer von der Menge des unedleren Bestandteils auch von seiner Struktur ab; in je gröberen Teilen er vorliegt, um so weitere Angriffskanäle wird er dem Elektrolyten freigeben, durch welche dieser an tiefere Teile der Anode gelangen kann. Nur so lange lediglich der unedlere Bestandteil der Anode sich löst, bestimmt er deren Potential; kann seine Menge der angelegten oder überhaupt auch einer sehr kleinen Stromdichte nicht mehr genügen, so muß das Potential auf Werte hinaufgehen, die dem nächstedleren Legierungsbestandteil entsprechen, und dann muß auch dieser in Lösung gehen.

Man sieht aus diesen Ueberlegungen, daß eine Trennung zweier miteinander legierten Metalle durch anodische Auflösung im allgemeinen untunlich, jedenfalls aber unvollständig sein wird. Denn auch wenn eine weitgehende Entziehung nur des unedelsten Teiles einer Anode durch elektrolytische Auflösung möglich ist, wird der dabei zurückbleibende Anodenschlamm die edleren, d. h. positiveren, Bestandteile der Legierung niemals in reiner Form, frei von dem unedleren Metalle, enthalten, sondern immer noch mehr oder weniger große Mengen des unedleren Bestandteiles rein mechanisch oder in Gestalt von Mischkristallen oder von Verbindungen umschließen.

[1] F. SAUERWALD, Z. anorg. Ch. **111**, 248 (1920).

Die tatsächlichen, sehr mannigfachen Erscheinungen erhellen am besten aus folgenden den vorliegenden Beobachtungen entnommenen Beispielen[1]).

Besteht die Anode aus hochgereinigtem, sehr wenig Blei und Kadmium enthaltendem Zink, so bildet dieses große Kristalle, zwischen denen die die Verunreinigungen enthaltende Mutterlauge als eutektische Mischung erstarrt ist. Die in dieser mit dem insgesamt vorhandenen Blei oder Kadmium in Berührung befindlichen Anteile des Zinks sind dem Elektrolyten weniger zugänglich als die Flächen der großen Zinkkristalle. Indem er diese löst, geraten wenigstens Teile des Eutektikums außer Kontakt mit der Anode, sie gelangen in den Anodenschlamm, obgleich in ihnen der Gehalt an fremden Stoffen gelegentlich unter 0,1 % herabgehen kann[2]). Je höher die Stromdichte wird, um so schneller muß der Strom allenthalben das lösliche Zink aufsuchen, um so ärmer an Zink wird der Rückstand sein.

In einer Bleiantimonlegierung kann gegenüber einer Lösung von Bleisilikofluorid, selbst wenn der Antimongehalt 10 % beträgt, auch bei niedriger Stromdichte, von etwa 0,006 Amp./qcm, das Blei aus dem zurückbleibenden Antimon vom Strome so weit herausgelöst werden, daß der Anodenrückstand nur 30,0 % *Pb* enthält. Bei der Stromdichte 0,01 Amp./qcm findet der Strom auch an solcher Anode nicht überall genug Blei, und es geht bereits Antimon mit in Lösung.

Eine Silber-Kupfer-Legierung mit 50 bis 60 % *Cu* kann dagegen auch bei kleiner Stromdichte nicht anodisch gelöst werden, ohne daß auch Silber in den Elektrolyten übertritt, obgleich auch diese Legierung wie die vorgenannten unter Fall 1 gehört.

Behandelt man eine Kadmiumanode, welche 5 bis 10 % *Cu* enthält, in neutraler Kadmiumsulfatlösung mit einer Stromdichte von etwa 0,01 Amp./qcm, so hinterbleibt auf der Anode eine dicke, weiche kristalline Schicht der Zusammensetzung $CuCd_3$[3]). Da diese beiden Metalle nur die Verbindung $CuCd_2$ geben, schützt diese hier vermutlich das *Cd* im Verhältnis $^4/_8$ ($1\,Cd + 1\,Cd_2Cu$). Da dieser Rückstand 84,15 % *Cd* enthält, ist er verhältnismäßig nur wenig kadmiumärmer als die ursprüngliche Legierung, und enthält z. B., wenn in dieser 5 % *Cu* vorhanden waren, etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Kadmiummenge der Anode. Ist die Stromdichte aber wesentlich größer als die angegebene, so wird auch das Kristallkadmium der Verbindung gelöst, es hinterbleibt auch freies Kupfer an der Anode, doch können auch kleine Mengen desselben jetzt mit in Lösung gehen. Eine weitgehende Trennung von *Cu* und *Cd* wird also durch anodische Lösung gar nicht möglich sein.

Wird eine Zinnplatte mit 10 % Kupfer in Zinnchlorür als Anode benutzt, so geht Zinn in Lösung, während graue Kristalle als Anodenschlamm zurückbleiben, welche mehr Zinn enthalten als der Verbindung Cu_3Sn entspricht. Dieser Rückstand ist also viel ärmer an Zinn, als der obige an Kadmium, er bleibt auch bei verhältnismäßig hoher Stromdichte unangegriffen. Enthält aber die Anode 60 % *Cu* (der Formel Cu_3Sn entsprechen 61,17 % *Cu*), so kann jetzt nur Lösung erfolgen durch Zersetzung von Cu_3Sn unter Abgabe von Zinn. Sobald nun die Oberfläche frei ist, muß sich Kupfer lösen, dann wieder Zinn usf., so daß also jetzt die Legierung als Ganzes sich löst. Ganz ähnlich verhält sich eine Anode aus technischem Messing, welches meist kupferreicher ist als Zn_3Cu_2, und viele andere Legierungen, in denen der unedlere Bestandteil nicht stark überwiegt.

IV. Wie verhält sich eine Metallanode, welche mehrere Arten von Ionen liefern kann?

Eine wichtige und interessante Frage ist es, wie sich ein Metall als Anode verhält, welches verschiedenwertige Ionen zu bilden vermag. Betrachten wir wieder zu-

[1]) Vgl. auch B. E. Curry, Jour. Phys. Chem. **10**, 474 (1906); **11**, 425 (1907); A. Th Lincoln, D. Klein und P. H. Howe, ebenda **11**, 501; W. S. Rowland, ebenda **12**, 180 (1908); ref. Z. Elektroch. **15**, 808 (1909).

[2]) F. Mylius und O. Fromm, Z. anorg. Ch. **9**, 163 (1895).

[3]) P. Denso, Z. Elektroch. **9**, 135 (1903).

nächst nur solche Fälle, in denen der anodischen Lösung von Metallen keine erheblichen Widerstände entgegentreten, so ergibt sich die Antwort auf obige Frage lediglich aus den Beträgen der Potentiale des Metalles, wenn es sich im Gleichgewicht befindet mit den Lösungen seiner verschiedenen Ionen. Angenommen, es handele sich um ein Metall M, welches zwei verschiedenartige Ionen zu geben vermag, von denen das der niederen Wertigkeit mit M_n, das der höheren mit M_h bezeichnet sei, und deren Wertigkeit n bzw. h positiven Ladungen entspricht, so können drei verschiedene Vorgänge und demgemäß drei Potentiale in Frage kommen, nämlich

I. das, welches dem Uebergange des Metalles in die niedere Verbindungsstufe entspricht:

$$\text{I.} \qquad \varepsilon_{M \to M_n} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_M}{p_{M_n}},$$

II. das, welches dem Uebergange des Metalles in die höhere Verbindungsstufe entspricht:

$$\text{II.} \qquad \varepsilon_{M \to M_h} = \frac{RT}{hF} \ln \frac{P_M}{p_{M_h}}$$

III. das, welches dem Uebergange der niederen in die höhere Verbindungsstufe entspricht:

$$\text{III.} \qquad \varepsilon_{M_n \to M_h} = \frac{RT}{(h-n)F} \ln \frac{K p_{M_n}}{p_{M_h}}.$$

Denken wir uns den Uebergang eines Grammatoms eines Metalles in sein höher wertiges Ion einmal unmittelbar verlaufend, und ein andermal zunächst zum niederwertigen Ion und erst von diesem zum höherwertigen geführt, so können die auf beiden Wegen zu erhaltenden oder aufzuwendenden Beträge an elektrischer Arbeit keine verschiedenen sein, weil ganz allgemein bei konstant gehaltener Temperatur die einen umkehrbaren Vorgang begleitenden Energieänderungen unabhängig sind von dem Wege, auf welchem er verläuft. Die elektrische Arbeit, welche auf dem erstgedachten Wege gewonnen wird, beträgt

$$hF \cdot \varepsilon_{M \to M_h};$$

diejenige, welche der Vorgang auf dem zweiten Wege liefert, ist

$$nF \cdot \varepsilon_{M \to M_n} + (h-n)\, F \cdot \varepsilon_{M_n \to M_h}.$$

Beide Beträge sind gleich, also folgt:

$$\varepsilon_{M \to M_h} = \frac{n \cdot \varepsilon_{M \to M_n} + (h-n)\, \varepsilon_{M_n \to M_h}}{h}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, wie aus der Ableitung der Formel erhellt, daß die Konzentration von M_n für Potential I und III die gleiche ist, und ebenso diejenige von M_h für Potential II und III. Diese von R. LUTHER[1]) gefundene wichtige Beziehung lehrt, daß das zweite der oben genannten Potentiale stets zwischen den Werten des ersten und dritten liegt, wofern nicht alle drei Potentiale einander gleich sind. Für die gegenseitige Lage der drei Potentiale I, II und III bestehen dann zwei Möglichkeiten: entweder das erste Potential $\varepsilon_{M \to M_n}$ ist das negativste und das dritte $\varepsilon_{M_n \to M_h}$ das positivste, oder umgekehrt, das letztere ist das negativste und das erstere das positivste. Wir wollen diese beiden Möglichkeiten als Fall A und B bezeichnen. Wenn wir von links nach rechts immer positivere Potentiale angeben, so bestehen die Potentiallagen:

---

[1]) Z. phys. Ch. **34**, 488 (1900); **36**, 391 (1901).

	I	II	III
im Fall A	$\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$;	$\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$;	$\varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}$;
	III	II	I
im Fall B	$\varepsilon_{M_n \rightarrow M_h}$;	$\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$;	$\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$.

Die Potentiale I bis III sind nun in ihrem Betrage abhängig von den Ionenkonzentrationen in den Lösungen, auf welche sie sich beziehen, und zwar in dem Sinne, daß I immer positiver wird, wenn p_{M_n} wächst, III aber dadurch immer negativer wird, zumal wenn zugleich p_{M_h} abnimmt; letzterer Umstand macht aber auch II immer negativer. Die LUTHERsche Beziehung lehrt nun, daß wie immer M_n und M_h sich ändern, das Potential II stets zwischen I und III liegt. Aber es kann der Wechsel der Konzentrationen von M_n und M_h es dahin bringen, daß I und III gegenüber II ihren Platz tauschen. Soll für ein Metall ausgesagt werden, ob bei ihm Fall A oder Fall B vorliegt, so kann das also nur für bestimmt abgegrenzte Konzentrationen geschehen. Wir wollen annehmen, daß die Potentialwerte, welche zur Kennzeichnung der Fälle A und B dienen, auf gleiche Ionenkonzentrationen von M_n und M_h, etwa die Konzentration von je 1 Grammion im Liter, bezogen sind. Solche Ionenkonzentrationen sind annähernd nur in den Lösungen der einfachen Salze der Metalle möglich.

Taucht ein Metall, für welches der Fall A gilt, in eine Lösung, in welcher vorher keines seiner Ionen in praktisch nachweisbarer Menge vorhanden ist, und in welcher ein einfaches Salz von ihm bestehen kann, so wird bei anodischer Polarisierung zunächst nur der Vorgang $M \rightarrow M_n$ eintreten, weil ihm das negativste Potential entspricht, er die geringste anodische Polarisierung beansprucht. Das Metall sendet dann seine niedrigerwertigen Ionen in Lösung. Dadurch steigt in dieser die Konzentration von M_n an, und wird das erste Potential immer weniger negativ. Ist nun die Entfernung der Potentialwerte von $\varepsilon_{M \rightarrow M_n}$ und $\varepsilon_{M \rightarrow M_h}$ für gleiche Ionenkonzentrationen keine zu große, so kann für hohe Konzentrationen von M_n und niedrige, aber noch praktisch erkennbare Konzentrationen von M_h Gleichheit der beiden Potentiale eintreten. Dann wird auch der Vorgang $M \rightarrow M_h$ an der Anode in merklichem Umfange möglich, und wird M_h in einer der Gleichheit beider Potentiale entsprechenden Konzentration an der Anode auftreten. In solchem Falle sind, wie sich aus der LUTHERschen Formel ergibt, nicht nur das erste und zweite, sondern alle drei Potentiale einander gleich; M_h kann daher dann ebensogut durch den Vorgang $M_n \rightarrow M_h$ wie durch $M \rightarrow M_h$ an der Anode entstehen. Das Auftreten der Gleichheit aller Potentiale im Falle A wird durch hohe anodische Stromdichte begünstigt, weil diese eine große Konzentration von M_n an der Anode veranlaßt. In dem Maße wie M_h neben M_n unter solchen Bedingungen entsteht, scheint die Anode mit einer Wertigkeit sich zu lösen, welche etwas über der niedrigsten Wertigkeit des Metalles liegt. Stets aber müssen im Falle A die niedrigerwertigen Ionen in weit überwiegendem Maße bei der Auflösung des Metalles zu einfachen Salzen entstehen. Ein aus dem Metall und einer wesentlich M_h und höchstens ganz untergeordnet M_n enthaltenden Lösung willkürlich hergestelltes System ist unbeständig, da in ihm der den hier möglichen höchsten Verlust an freier Energie veranlassende Vorgang $M \rightarrow M_n$ eintreten kann, indem die zur Bildung von M_n erforderlichen Ladungen von M_h abgegeben werden; letzteres wird ermöglicht dadurch, daß der dieser Ladungsentnahme entgegenstehende Vorgang $M_n \rightarrow M_h$ das weniger negative Potential besitzt und daher den Vorgang $M \rightarrow M_n$ nicht aufhalten kann. Die Summe der in solchem System von selbst sich abspielenden Vorgänge entspricht der Gleichung

$$(h - n)\, M + nM_h \rightarrow h\, M_n$$

und ist vollkommen analog dem bei der Fällung von Kupfer durch Zink sich abspielenden Vorgange. Die der angegebenen Gleichung entsprechende Reaktion verläuft so lange, bis die Konzentration von M_n sich auf einen so hohen Betrag gesteigert, die von M_h sich auf einen so kleinen Betrag vermindert hat, daß Gleichheit aller Potentiale, also Gleichgewicht, eingetreten ist. Fall A ist also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in Berührung mit einfachen Salzen der höheren Oxydationsstufe diese mindestens weitgehend unter Bildung der niedern Oxydationsstufe verschwinden läßt.

Der Fall A liegt vor bei einer Eisenanode in Eisenvitriol oder Eisenchlorür, deren Potential in normaler $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung etwa —0,46 Volt beträgt, während das Potential einer möglichst reinen normalen Eisenchlorürlösung gegen Platin nicht weniger positiv als etwa +0,3 Volt sein dürfte; Eisen reduziert daher Ferrisalze zu Ferrosalzen. Aehnlich verhält sich Zinn in Zinnchlorür [1]), Salzsäure, Schwefelsäure und ihren Natriumsalzen [2]), Blei gegenüber Salzsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure [3]), Natronlauge [4]). Stets entstehen hier so gut wie ausschließlich zweiwertige Ionen aus dem Metalle der Anode, und die gleichzeitig auftretenden Mengen drei- bzw. vierwertiger Ionen sind verschwindend klein. Auch Antimon und Wismut gehen in Natriumchlorid- und in Salzsäure- oder Schwefelsäurelösungen bei anodischer Polarisierung praktisch ausschließlich dreiwertig in Lösung [3]).

In allen diesen Fällen ist die im Gleichgewicht $(h-n)\ M + nM_h \rightleftarrows hM_n$ mögliche Konzentration von M_h verschwindend klein. Einen bestimmbaren Betrag nimmt sie aber in dem Gleichgewicht zwischen Merkuro- und Merkurisalzen mit Quecksilber $Hg + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}$ an, in welchem das Verhältnis $\frac{c_{Hg_2^{\cdot\cdot}}}{c_{Hg^{\cdot\cdot}}} = 120$, und zwar unabhängig von der Gesamtkonzentration der Quecksilbersalzlösung gefunden ist [5]). Eine Quecksilberanode muß sich also gegenüber einer mit Quecksilber und Merkurisalz ins Gleichgewicht gebrachten Merkuronitratlösung in der Weise auflösen, daß immer 120 Molekeln Merkurosalz auf eine Molekel Merkurisalz entstehen, d. h. 99,6 % der Quecksilbermenge sich lösen, die einer ausschließlichen Bildung von Merkurosalz entsprechen würden. Dies trifft für die anodische Lösung wie auch in entsprechender Weise für die kathodische Abscheidung tatsächlich zu [6]).

Im Falle B findet, wenn ein Metall, für welches dieser Fall gilt, in eine Lösung taucht, welche praktisch frei ist von seinen Ionen, und in welcher seine einfachen Salze bestehen können, bei anodischer Polarisierung der Vorgang $M \rightarrow M_h$ als der leichteste statt. Wird durch Steigerung der Konzentration von M_h der Wert des zweiten Potentials immer weniger negativ, so kann, je nach der Entfernung der Werte von $\varepsilon_{M\rightarrow M_h}$ und $\varepsilon_{M\rightarrow M_n}$ für gleiche Ionenkonzentrationen, früher oder später auch eine praktisch nachweisbare kleine Konzentration von M_n den Wert des Potentials $\varepsilon_{M\rightarrow M_n}$ dem des mittleren gleich machen. Jetzt wird neben M_h auch in geringem Maße das niedrigerwertige Ion sich bilden, aber stets wird das Metall überwiegend mit seiner höheren Wertigkeit sich auf-

---

[1]) H. Wohlwill, Z. Elektroch. **9**, 635 (1903).

[2]) K. Elbs und H. Thümmel, Z. Elektroch. **10**, 364 (1904).

[3]) K. Elbs und R. Nübling, Z. Elektroch. **9**, 781 (1903). C. Sprent, Dissert. Dresden 1910.

[4]) K. Elbs und J. Forssell, Z. Elektroch. **8**, 760 (1902).

[5]) A. Ogg, Z. phys. Ch. **27**, 293 (1898); E. Abel, Z. anorg. Ch. **26**, 375 (1901). Da die Unabhängigkeit des Verhältnisses $\frac{c_{Hg_2^{\cdot\cdot}}}{c_{Hg^{\cdot\cdot}}}$ von der Gesamtkonzentration der Quecksilbersalzlösung nach dem Massenwirkungsgesetze nur aus der Gleichung $Hg + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}$, nicht aber aus der Gleichung $Hg + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\ Hg^{\cdot}$ hervorgeht, so spricht auch dieser Befund dafür, den Merkuroionen die Formel $Hg_2^{\cdot\cdot}$ zu geben; vgl. S. 173, Fußnote.

[6]) R. Abegg, Z. Elektroch. **12**, 457 (1906).

lösen. Würde auf irgendeinem Wege die Konzentration von M_n willkürlich höher gesteigert, als der Gleichheit der Potentiale $\varepsilon_{M \to M_h}$ und $\varepsilon_{M \to M_n}$, also wiederum auch der Gleichheit aller drei Potentiale, entspricht, so gewinnt das Potential $\varepsilon_{M_n \to M_h}$ von allen dreien den negativsten Wert und der ihm entsprechende Vorgang $M_n \to M_h$ kann nunmehr von selbst verlaufen, indem die zur Bildung von M_h erforderlichen positiven Ladungen durch Uebergang eines Teiles von M_n in M geliefert werden. Der dem entgegenstehende Vorgang $M \to M_n$ vermag diesen Ladungsübertritt nicht zu hindern, weil unter der gemachten Voraussetzung $\varepsilon_{M \to M_n}$ weniger negativ ist als $\varepsilon_{M_n \to M_n}$. Der Wechselwirkung von Zink und Kupfersulfat entspricht hier also eine Reaktion gemäß der Gleichung:

$$h\,M_n \to (h-n)\,M + n\,M_h\,;$$

sie verläuft so lange, bis die Konzentrationen von M_n und M_h sich auf die der Gleichheit aller drei Potentiale entsprechenden Beträge eingestellt haben. Der Fall B ist also chemisch dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigerwertigen Metallionen in einer auch nur kleinen Konzentration nur neben einer überwiegenden Menge der höherwertigen Ionen bestehen können, und anderenfalls von selbst unter Abscheidung des reinen Metalles in die höherwertigen Ionen übergehen, bis das Gleichgewicht

$$h\,M_n \rightleftarrows (h-n)\,M + n\,M_h$$

erreicht ist. Die in diesem möglichen Konzentrationen von M_n und M_h sind diejenigen, für welche die Gleichheit aller drei Potentiale gilt, von denen also hier M_h stark überwiegt.

Befindet sich eine Anode, für welche Fall B gilt, in einer Lösung von M_h von bestimmter Konzentration, so wird bei höherer Stromdichte dicht an der Anode eine höhere Konzentration von M_h entstehen als in der übrigen Lösung. Demgemäß wird dicht an der Anode auch eine größere Konzentration von M_n auftreten, als in der die Anode nicht unmittelbar berührenden Lösung bestehen kann. Entfernt sich dann diese an M_n konzentriertere Lösung von der Anode, so muß sich in der übrigen Lösung nach der zuletzt angegebenen chemischen Reaktionsgleichung das Gleichgewicht von links nach rechts wieder herstellen, indem M_n in Metall und höherwertige Ionen sich umsetzt. Dann liegt der eigentümliche Fall vor, daß bei der Elektrolyse nahe an der Anode sich Metall abscheidet, und zwar sekundär. Dieser Vorgang kann so nahe an der Anode schon einsetzen, daß das ausfallende Metall im Anodenschlamm erscheint, ein Grund mehr, daß dieser dann erhebliche Anteile des an der Anode sich lösenden Metalles enthält.

Typisch für diese interessanten Erscheinungen ist das Kupfer: Bei Luftabschluß löst eine (zur Verhütung der Hydrolyse und der Abscheidung von Kupferoxydul aus entstehendem Cuprosalz) schwach angesäuerte starke Kupfersulfatlösung nicht unerhebliche Mengen Kupfer auf unter Bildung von Cuprosulfat[1]), also ganz wie Eisen von Eisenoxydsulfatlösung aufgenommen wird. Ein wichtiger Unterschied besteht aber darin, daß in letzterem Falle, solange Eisen zugegen ist, praktisch alles Eisenoxydsulfat zum Oxydulsulfat reduziert wird, im ersteren das Cuprisulfat aber nur zu einem geringen Teile Oxydulsulfat liefert, und der Vorgang für gegebene Versuchsbedingungen durch einen Gleichgewichtszustand

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$$

begrenzt ist, in welchem die Konzentration der $Cu^{\cdot}$ sehr viel kleiner ist als die der $Cu^{\cdot\cdot}$. Dieses Verhältnis wird, wie die Erfahrung gelehrt hat, durch Temperaturerhöhung stark zugunsten von $Cu^{\cdot}$ verschoben. Wird dann eine bei hoher

---

[1]) BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. IV, 562 (1835).

Temperatur bis zum Gleichgewicht mit Cuprosulfat gesättigte Lösung abgekühlt, so scheidet sich freies Kupfer in schönen Kristallen ab[1]). Kupfer geht daher bei anodischer Polarisierung in Sulfatlösung wesentlich als zweiwertiges Ion in Lösung; daß aber dabei auch Cuproionen entstehen, lehrt der Umstand, daß an der Anode stets Kupferpulver auftritt[2]), und zwar in besonders reichlicher Menge und schön kristallisiert bei höherer Temperatur[3]). Die kleinen bei der Auflösung des Kupfers von LE BLANC durch seine oszillographischen Untersuchungen festgestellten Reaktionswiderstände (S. 276) und die von ihnen bewirkte, immerhin nicht erhebliche Polarisation erhöhen dabei die Konzentration der aus der Anode hervortretenden Cuproionen.

Die Konzentration des Cuprosalzes in einer mit Cuprosulfat im Gleichgewicht stehenden molekularen Kupfervitriollösung ist durch Titration mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur als $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ Grammatom Kupfer entsprechend gefunden[4]). Für das Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ gilt, gemäß dem Massenwirkungsgesetz, daß

$$\frac{c_{Cu^{\cdot\cdot}}}{(c_{Cu^{\cdot}})^2} = \text{konst.}$$

ist[5]). Der Wert dieser Konstanten würde also bei gewöhnlicher Temperatur $= 1{,}5 \cdot 10^6$ sein, und man sieht auch hieraus, daß die Menge des möglichen Cuprosulfats (und der Umfang der von seinem Auftreten abhängenden oben erwähnten Begleitumstände) stets mit der Konzentration des Cuprisulfats zu- und abnehmen muß, wie es auch mit der Erfahrung übereinstimmt.

Das Potential einer mit Cuprosulfat gesättigten molekularen Kupfervitriollösung fand LUTHER gegen Kupfer wie gegen Platin $= +0{,}316$ Volt. An ersterer Elektrode kann jeder der Vorgänge I bis III das Potential bestimmen, an Platin aber nur der Vorgang $M_n \rightarrow M_h$; die Gleichheit der Potentiale in beiden Fällen zeigt, daß in der Tat im Gleichgewicht alle drei Potentiale einander gleich sind. Aus weiteren Messungen an Cuprosalzen hat LUTHER unter Berücksichtigung der jeweils vorhandenen Cuproionenkonzentration für die Ionenkonzentration 1 folgende Potentialwerte ermittelt

$$\varepsilon_{Cu\,|\,Cu^{\cdot}} = +\,0{,}51 \text{ Volt}$$
$$\varepsilon_{Cu\,|\,Cu^{\cdot\cdot}} = +\,0{,}33 \text{ „}$$
$$\varepsilon_{Cu^{\cdot}\,|\,Cu^{\cdot\cdot}} = +\,0{,}15 \text{ „}$$

Die gegenseitige Lage dieser Potentiale ist also diejenige, welche für den Eintritt der beschriebenen Erscheinungen, für den Fall *B*, vorausgesetzt war.

Ganz ähnliches Verhalten wie das Kupfer zeigt auch das Gold. In salzsaurer Lösung ist nur eine begrenzte Menge von Aurochlorid im Gleichgewicht mit Aurichlorid bzw. Goldchlorwasserstoffsäure möglich. Wird diese auf irgendeine Weise überschritten, so stellt sich das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ unter Abscheidung von Gold wieder her. Beim Auflösen einer Goldanode[6]) gegenüber Goldchlorwasserstofflösung tritt solcher Fall ein: Der Ueberschuß von $Au^{\cdot}$, welcher in die Lösung gegangen, scheidet sich mehr oder weniger nahe der Anode in Goldkriställchen wieder ab.

Auch das im periodischen System zwischen Kupfer und Gold stehende Silber vermag eine niedere Wertigkeitsstufe zu bilden, die bei höherer Konzentration

---

[1]) F. FOERSTER und O. SEIDEL, Z. anorg. Ch. **14**, 106 (1897); TH. RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD, Z. phys. Ch. **32**, 321 (1900).
[2]) E. WOHLWILL, Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1888, 257; Z. Elektroch. **9**, 311 (1903).
[3]) F. FOERSTER, Z. Elektroch. **5**, 511 (1899). Vgl. F. FISCHER, Z. phys. Ch. **8**, 177 (1904).
[4]) R. LUTHER, Z. phys. Ch. **38**, 395 (1901).
[5]) E. ABEL, Z. anorg. Ch. **26**, 391 (1901).
[6]) E. WOHLWILL, Z. Elektroch. **4**, 402, 421 (1898); **9**, 315 (1903).

von selbst in Metall und die höhere Stufe zerfällt, und die hier besonders merkwürdig ist, weil die letztere die des gewöhnlichen einwertigen Silbers ist. In einer starken Silberfluoridlösung löst sich feinverteiltes Silber bei 70° bis 90° rasch auf, und es scheidet sich Silberfluorid Ag_2F in gelb-grünen Kriställchen ab[1]. Durch die Schwerlöslichkeit dieses Salzes in der konzentrierten Silberfluoridlösung wird das Gleichgewicht $Ag + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}$, in welchem nur kleine $Ag_2^{\cdot}$-Konzentrationen möglich sind, hier immer wieder zugunsten der $Ag_2^{\cdot}$-Bildung verschoben. In Berührung mit Wasser wird aber Ag_2F wieder weitgehend in $Ag + AgF$ zerlegt, doch bleiben noch immer kleine Mengen des $Ag_2^{\cdot}$-Salzes in Lösung bzw. entstehen bei Behandlung warmer verdünnter Silberfluoridlösung mit Silberpulver. Aehnliches kann auch in Silbernitratlösung geschehen[2], und eine Silberanode sendet, besonders in der Wärme, neben $Ag^{\cdot}$ auch $Ag_2^{\cdot}$ aus, deren Konzentration wieder höher liegt, als sie im Elektrolyten beständig wäre, zumal auch hier durch kleine Reaktionswiderstände die Anode eine besondere Polarisation erfährt. Das $Ag_2^{\cdot}$-Salz zerfällt aber schon dicht an der Anode zum größten Teil unter Abgabe von Silberpulver[3], während ein kleiner Teil davon in der Lösung bleibt und hier, wenn man die Anode mit einer kleinen Tonzelle umgibt, durch seine reduzierende Wirkung auf hochverdünnte Permanganatlösung nachweisbar ist[4]. In starker Fluoridlösung umkleidet sich Silber bei anodischer Polarisierung mit Ag_2F[4]. Diese Erscheinungen sind beim Gebrauch des Silbercoulometers zu beachten, welches, wie oben (S. 46) gesagt, so einzurichten ist, daß der in Lösungen einfacher Silbersalze unvermeidliche Anodenschlamm nicht auf die Kathode gelangt; für genaueste Bestimmungen ist ferner dafür zu sorgen, daß die Anodenlösung von der Kathode fernbleibt, damit nicht $Ag_2^{\cdot}$ hier mit abgeschieden wird, wodurch ein Mehrgewicht bis zu 0,08 % eintreten kann. Da diese Trennung auch bei der günstigsten Anordnung nicht beliebig lange aufrecht zu erhalten ist, darf die einzelne Bestimmung nur beschränkte Zeit (höchstens wenige Stunden) fortgesetzt werden, und ist stets frischer Elektrolyt anzuwenden.

Es wurde oben vorausgesetzt, daß der Elektrolyt, demgegenüber wir für ein Metall ein Verhalten nach Fall A bzw. Fall B feststellten, die Bildung der einfachen Salze beider Oxydationsstufen zulassen soll, d. h. daß, wenn eine bestimmte Metallmenge einmal als M_n, ein andermal als M_h in einem bestimmten Lösungsvolumen sich löst, auch die dadurch hier erzeugte Ionenkonzentration von M_n bzw. M_h gleiche Größenordnung besitzt.

Sobald aber von zwei verschiedenwertigen Ionenarten desselben Metalles die eine mit Bestandteilen des Elektrolyten ein komplexes Salz bilden kann und die andere nicht, oder wenn beide Ionenarten Komplexsalze bilden, das der einen aber viel komplexer ist als das der anderen, wird dadurch die Konzentration der erstgedachten Ionenart auf sehr niedrigem Werte gehalten, die Elektrode in bezug auf solche Ionen also depolarisiert: es kann jetzt diese Ionenart aus dem Metall in viel größerer Menge entstehen, als es ohne solche Komplexbildung möglich wäre. Dadurch werden vielfach die Erscheinungen kompliziert[5], und daher ist das Verhalten löslicher Metallanoden nicht allein von der Natur der Metalle, sondern auch von der Natur des Elektrolyten abhängig.

Tritt für ein Metall gegenüber seinen einfachen Salzen der Fall A ein, so kann Komplexbildung ihn in den Fall B umwandeln, wenn in dem vorliegenden Elektrolyten M_h in sehr viel höherem Grade zur Komplexbildung neigt als M_n.

---

[1] L. Woehler und G. Rodewald, Z. anorg. Ch. **61**, 54 (1909).
[2] K. Jellinek, Z. phys. Ch. **71**, 513 (1908).
[3] Th. Richards und G. W. Heimrod, Z. phys. Ch. **41**, 302 (1902).
[4] K. Eisenreich, Z. phys. Ch. **76**, 643 (1911).
[5] Sehr gut veranschaulicht werden diese Aenderungen durch ein von E. Mueller (Z. Elektroch. **9**, 586 [1903]) beschriebenes einfaches Modell.

Im Falle A wird nämlich, wie gezeigt, neben einer gewissen Konzentration von M_n an der Anode stets auch eine, freilich außerordentlich viel kleinere, Konzentration von M_h entstehen. Wenn nun aber, um diese kleine Konzentration der höherwertigen Ionen zu erzeugen, eine sehr erhebliche Konzentration von deren Komplexsalz in der Lösung entstehen muß, wird bei anodischer Polarisierung das Metall wesentlich mit der höheren Wertigkeit in Lösung gehen, da die von ihm ausgesandten Ionen M_h alsbald fast völlig unter Komplexbildung wieder verschwinden. Daneben muß auch M_n entstehen, und zwar in einer gegenüber M_h sehr großen Konzentration. Bleibt aber M_h infolge der Komplexbildung überhaupt sehr gering, so kann auch M_n nur in untergeordneter Menge entstehen: die Anode geht dann so gut wie ausschließlich mit der höheren Wertigkeit in Lösung. Bezogen auf gleiche Gesamtkonzentration des gelösten Metalles werden jetzt wegen der Kleinheit von p_{M_h} die Potentiale $\varepsilon_{M_n \to M_h}$ und $\varepsilon_{M \to M_h}$ negativer sein als $\varepsilon_{M \to M_n}$, wird also eine dem Falle B entsprechende Potentiallage eintreten.

Das tritt z. B. bei den Halogeniden und ähnlichen Salzen des Quecksilbers ein, welche in der Merkuristufe eine sehr starke, in der Merkurostufe aber eine nur geringe Neigung zur Komplexbildung mit den entsprechenden Alkalisalzen besitzen. Damit in Berührung mit Quecksilber auch hier wieder (vgl. S. 409) das Verhältnis $\frac{c_{Hg_2^{\cdot\cdot}}}{c_{Hg^{\cdot\cdot}}} = 120$ sein kann, genügt gegenüber einer großen Menge des komplexen Merkurisalzes meist eine äußerst kleine Menge des Merkurosalzes. Bringt man z. B. eine Lösung von HgJ_2 in KJ, also des Salzes K_2HgJ_4, die einen nur kleinen Ueberschuß an KJ enthält, mit Quecksilber zusammen, so trübt sich dessen Oberfläche durch Abscheidung von Hg_2J_2; wird aber die Konzentration des KJ vergrößert, so bleibt das Quecksilber blank, da jetzt in dem Gleichgewicht

$$HgJ_4'' \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 4\,J'$$

die Konzentration der $Hg^{\cdot\cdot}$ so weit vermindert ist, daß auch die 120 fache Konzentration von $Hg_2^{\cdot\cdot}$ noch nicht ausreicht, das Löslichkeitsprodukt von Hg_2J_2 zu überschreiten. Gegenüber einer solchen Lösung geht eine Quecksilberanode, die gegen $Hg_2(NO_3)_2$ zu 99,6 % als Merkuroion sich löste, glatt als Merkuriion in Lösung[1]). Im Stiazähler (S. 49) wird von diesem Verhalten der Jodkaliumjodquecksilberlösung Gebrauch gemacht.

Die größere Neigung höherwertiger Ionen zur Komplexbildung ist sehr verbreitet und führt, wie früher schon bemerkt (S. 214), dazu, daß die Potentiale niedrigerwertiger, also zur Reduktion befähigter Ionen in alkalischer Lösung weit negativer sind, als in saurer. Dadurch kann in alkalischer Lösung das Potential $\varepsilon_{M_n \to M_h}$ dem Potential $\varepsilon_{M \to M_n}$ immer näher kommen; wenn ersteres dabei negativer würde, als letzteres, müßte die alkalische Lösung der niedrigen Wertigkeitsstufe von selbst Metall abscheiden, und das Metall gegenüber einer solchen Lösung mit seiner höheren Wertigkeit anodisch sich auflösen. Eine freiwillige Metallabscheidung ist für alkalische Zinnoxydullösungen bekannt. Die nähere Untersuchung hat aber ergeben, daß hier besondere Erscheinungen vorliegen, insofern das Zinn anodisch auch in solche Lösung zweiwertig übergeht.[2]) Das Potential von Zinn beträgt z. B. gegen eine Lösung von 0,44 Grammatomen Sn^{II} als Stannit in 1 Liter 3-n-$NaOH$ $-0{,}906$ Volt bei 18°; eine an Stannosalz gleich konzentrierte und zugleich 0,024 Grammatome Sn^{IV} als Stannat in 1 Liter 3-n-$NaOH$ enthaltende Lösung zeigt an Platin im frischen Zustande $-0{,}875$ Volt, also ein

[1]) R. ABEGG und M. S. SHERILL, Z. Elektroch. **9**, 549 (1903); R. ABEGG, Z. Elektroch. **12**, 457 (1906).

[2]) H. GOLDSCHMIDT und M. ECKARDT, Z. phys. Ch. **56**, 389—400 (1906); F. FOERSTER und M. DOLCH, Z. Elektroch. **16**, 599 (1910).

weniger negatives Potential als jene. Demgemäß vermag sie auch kein Zinn abzuscheiden. Bei wochenlangem Stehen unter Luftabschluß aber tritt diese Erscheinung ein, zugleich ist aber auch das Potential $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ allmählich auf einen gleich stark negativen Wert gestiegen, wie ihn das Zinn gegen den Stannogehalt der Lösung aufweist. Besonders rasch geht die Zinnabscheidung in der Wärme vor sich; ist hierbei in der erwähnten Lösung durch den Vorgang $2\,Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ der größte Teil der Stannokonzentration verschwunden, so ist nicht nur $\varepsilon_{Sn \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}}$ auf $-0{,}94$ Volt gestiegen, sondern auch $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ auf diesen Wert gelangt. Das ist aber, da $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k c_{Sn^{\cdot\cdot}}}{c_{Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}$ ist, nur dadurch möglich, daß $c_{Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ stärker abgenommen hat als $c_{Sn^{\cdot\cdot}}$; da aber außer Zinn aus der Lösung sich nichts abgeschieden hat, so geschieht dies wahrscheinlich in der Weise, daß in den Gleichgewichten, wie sie in alkalischen Stanni-(Stannat-)Lösungen herrschen:

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' + 2\,Na^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + SnO_3'' + 3\,H_2O \rightleftarrows Na_2SnO_3 + 3\,H_2O$$
$$Na_2SnO_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + H_2SnO_3$$

die Zinnsäure in immer schwerer lösliche kolloide Formen übergeht, und damit diese Gleichgewichte sich immer stärker zuungunsten der $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ verschieben. Dieser Vorgang ist es, der Zeit erfordert und allmählich das Potential $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ negativer macht als $\varepsilon_{Sn \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}}$, so daß freiwillige Zinnabscheidung eintritt. Diese rührt hier also nicht, wie die Kupferabscheidung aus Cuprosulfat, davon her, daß a n s i c h eine hohe Konzentration von M_n höhere freie Energie besitzt als das Metall gegen diese, sondern daher, daß ein solcher Zustand erst infolge Aenderungen in der Verbindung der höheren Wertigkeitsstufe durch Verminderung der Konzentration von M_h e i n t r i t t. Deshalb geht reines Zinn bei anodischer Polarisierung auch in Alkalilauge ausschließlich zweiwertig in Lösung, auch wenn dabei hohe Sn^{II}-Konzentrationen entstehen.

Eine interessante Ausnahme von der erwähnten, sonst sehr allgemeinen Regel, daß ein Ion um so stärker zur Komplexbildung neigt, je höher seine Wertigkeit ist, bilden die Ionen von Kupfer und Gold, bei denen gerade die einwertigen Ionen stärker zur Komplexbildung neigen als die mehrwertigen. Man braucht jetzt nur die den Einfluß der Komplexbildung auf den Fall A betreffenden Ueberlegungen auf den Fall B zu übertragen, um einzusehen, daß hier gegenüber Lösungen, in welchen die starke Neigung der niederen Oxydationsstufe zur Komplexbildung hervortreten kann, das Metall wesentlich mit der niederen Wertigkeit in Lösung gehen wird. Dadurch kommt z. B. die überraschende Tatsache zustande, daß eine Kupferanode in Alkalinitrat- oder -sulfatlösung zweiwertig, in Alkalichloridlösung aber einwertig sich löst, was man hier daran erkennt, daß das kathodisch entstandene Alkali im ersten Falle blaues Kupferoxydhydrat, im letzteren aber gelbes Kupferoxydulhydrat niederschlägt[1]). Nur im letzteren Falle bewirkt die starke Neigung des $Cu^{\cdot}$, mit Halogenen Komplexe zu bilden, daß das Potential $\varepsilon_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}}$ weniger negativ bleibt als $\varepsilon_{Cu \rightarrow Cu^{\cdot}}$, daß also die Potentiallage von Fall A und die entsprechenden Erscheinungen eintreten. Aus dem gleichen Grunde geht eine aus reinstem Kupferblech hergestellte Anode gegenüber Cyankalilösung restlos, ohne Entstehung von Kupferpulver, unter Bildung von Cuprosalz in Lösung. Eine ammoniakalische Kuprisalzlösung wird von Kupfer weitgehend, unter Umständen fast vollständig, zu Cuprosalz reduziert, so daß aus einer solchen z. B. des Cuprosulfat in der Gestalt $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$, H_2O kristallisiert zu erhalten ist[2]). Denn der Komplex $[Cu(NH_3)_2]^{\cdot}$ ist mit einer sehr viel kleineren Konzentration von $Cu^{\cdot}$ im

---

[1]) R. Lorenz, Z. anorg. Ch. **12**, 436 (1896).
[2]) F. Foerster und F. Blankenberg, Ber. d D. Chem. Ges. **39**, 4428 (1906).

Gleichgewicht als der Cuprikomplex $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ mit $Cu^{\cdot\cdot}$. Demgemäß entsenden auch Kupferanoden in ammoniakalische Cupro-Cuprilösung hinein große Mengen einwertigen Kupfers, dessen Menge freilich wegen der schon mehrfach erwähnten an Kupferanoden auftretenden Reaktionswiderstände stets kleiner bleibt, als nach dem im Gleichgewicht mit Kupfer sich einstellenden Verhältnis von Cupro- und Cuprisalz zu erwarten wäre[1]).

c) Das Verhalten teilweise löslicher und unlöslicher Anoden. Der passive Zustand.

Gehen wir nun zu den Erscheinungen über, die an Metallanoden auftreten, wenn der Uebertritt des Metalles in den Elektrolyten irgendwelchen erheblicheren Hemmungen unterliegt, so daß statt des Uebertritts der am leichtesten sich aus der Anode bildenden Ionen andere, höhere Potentiale verlangende Vorgänge eintreten, wenn also die Anode den passiven Zustand zeigt. Dessen Auftreten kann, wie wir es auch schon für freiwillig sich lösende Metalle kennen lernten, entweder ein durch äußere Umstände veranlaßtes sein, indem schwer lösliche auf der Anode sich abscheidende Ueberzüge, Deckschichten, die Berührung des Metalles mit dem Elektrolyten erschweren, oder er kann in der chemischen Natur des Anodenmetalles von Hause aus begründet sein, indem seine Wechselwirkung mit zugeführten positiven Ladungen oder mit entladenen Anionen an sich schon eine verzögerte ist und durch Aufnahme von Fremdstoffen noch weitere Verzögerungen erleiden kann, ohne daß Deckschichten dazu nötig sind; es kann mechanische oder chemische Passivität vorliegen (S. 230).

Die mechanische Passivität einer Anode kommt dadurch zustande, daß an den von Deckschichten freigebliebenen Berührungsstellen der Anode mit dem Elektrolyten hohe Stromdichte herrscht; sie beruht also auf Konzentrationspolarisation. Demgemäß ist sie dadurch gekennzeichnet, daß das Anodenpotential so lange sich in der Nähe des Gleichgewichtspotentials des Anodenmetalles gegen die angewandte Lösung hält, als noch das Auftreten eines schwer löslichen Ueberzuges unterbleibt, und daß auch der Verlauf der kathodischen Abscheidung des gleichen Metalles nicht verrät, daß der wechselseitigen Umwandlung von Metallion und Metall ineinander von Hause aus größere Reaktionshemmungen innewohnen.

Die chemische Passivität aber ist eine chemische Polarisation, und man erkennt sie daran, daß schon die kathodische Abscheidung des gleichen Metalles nicht ohne beträchtliche Polarisation vor sich geht, daß auch bei kleiner Stromdichte die anodische Auflösung im Gebiete der Aktivität unter größerer Potentialsteigerung erfolgt, und daß die Passivität dann eintritt, ohne daß das chemische Verhalten des Anodenmetalles und seiner Verbindungen das Entstehen einer unlöslichen Deckschicht erwarten läßt. Der Eintritt der Passivität beruht dann auf dem Auftreten und der Anreicherung eines als negativer Katalysator wirkenden Fremdstoffes, welcher, da er nicht auf der Elektrode sitzen soll, in ihrer Oberfläche vorhanden und durch die anodische Polarisierung erzeugt sein muß. Als solchen lernten wir früher schon den Sauerstoff bzw. gewisse Sauerstoffverbindungen der Metalle kennen.

1. Die mechanische Passivität.

Ein an sich ohne erhebliche Hemmungen möglicher anodischer Lösungsvorgang kann, wie oben erwähnt, erhebliche Störungen erfahren, wenn ein in der Lösung vorhandener Fremdstoff, z. B. ein Kolloid, vom Strome auf der Anode als Deckschicht niedergeschlagen wird,[2]) oder, was der gewöhn-

[1]) F. FOERSTER und F. BLANKENBERG a. a. O.
[2]) R. MARC, Z. Elektroch. **14**, 439 (1913).

liche und allein genauer untersuchte Fall ist, wenn eine aus den in Lösung tretenden Metallionen und den hier vorhandenen Anionen entstehende Verbindung in der Anodennähe ihr Löslichkeitsprodukt überschreitet und sich in fester Form als Deckschicht auf der Anode abscheidet und deren Berührung mit dem Elektrolyten stört. Ist diese Schicht schwer oder nicht leitend und überzieht sie die Anode ganz dicht, so daß deren leitende Berührung mit dem Elektrolyten ganz unterbrochen ist, so treten besondere Erscheinungen auf, die weiter unten noch näher erörtert werden sollen. Meist aber bekleidet die auf der Anode entstehende Deckschicht diese nur unvollkommen, und bildet auf ihr einen porösen Ueberzug. Damit wird die Berührung des Elektrolyten mit der Anode nur auf eine mehr oder weniger stark verringerte Fläche eingeschränkt, die wirkliche Stromdichte der anodischen Auflösung also sehr erhöht. Geht dies so weit, daß der Vorgang der Aussendung der leichtest entstehenden Metallionen aus der Anode der gesteigerten Stromdichte nicht mehr ganz zu genügen vermag, so wird das Anodenpotential wie durch ein Grenzstromgebiet aufwärts eilen, bis ein neuer Anodenvorgang möglich wird, der den ersteren nach Bedarf unterstützt, sich ihm in mehr oder weniger weitem Umfange beigesellt.

Daß eine sehr hohe Stromdichte durch das Inlösunggehen von Metallanoden schließlich nicht mehr befriedigt werden kann, darf man, wenn man den Anodenvorgang in der Aussendung von Metallionen erblickt, vielleicht durch die Vorstellung deuten, daß dieser Uebertritt, wenngleich mit sehr großer, doch aber nicht unendlich großer Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, d. h. daß in einer gegebenen Metalloberfläche zwar eine sehr große, aber nicht beliebig große Zahl zum sofortigen Uebergang in den Ionenzustand befähigter Metallatome jeweils vorhanden sind.

Der neue durch das Auftreten von Deckschichten sich einstellende Vorgang kann darin bestehen, daß die von einem Teile des Stromes nach dem am leichtesten verlaufenden Anodenvorgange gebildeten Metallionen niederer Wertigkeitsstufe von einem anderen Teil des Stromes nach $M^{n\ominus} + m\oplus \rightarrow M^{n+m\ominus}$ zu einer höheren Stufe oxydiert werden, deren Auftreten das gesteigerte Anodenpotential gestattet. Kann ein solcher Vorgang nicht eintreten oder sich nicht in ausreichendem Umfange vollziehen, so kommt es zur Entladung von Anionen, d. h. zur Entwicklung freier Halogene oder zur Abscheidung von Sauerstoff, Vorgänge, welche fast immer ein noch positiveres Potential als die oben erwähnten Oxydationsvorgänge verlangen.

In dem Zustande der mechanischen Passivität, wie er sich durch Deckschichten der beim einfachen Lösungsvorgange der aktiven Anode entstehenden Verbindungen herausbildet, kann also entweder eine Anode löslich bleiben, dabei jedoch in eine dem gesteigerten Anodenpotential entsprechende höhere Oxydationsstufe übergehen, oder aber sich bis zum Eintritt der Sauerstoff- bzw. Halogenentwicklung polarisieren und eine nur teilweise lösliche bzw. nahezu unlösliche Anode bilden. Es wird für eine gegebene Anode und eine gegebene Stromstärke vom Grade der Porosität der Deckschicht abhängen, ob die eine oder andere Erscheinung eintritt; ja dieser kann, wenn er ein sehr großer ist, unter Umständen erlauben, daß trotz des Auftretens von Deckschichten eine Anode aktiv bleibt. Ob die porösen Deckschichten den Strom metallisch zu leiten vermögen oder nicht, ändert nichts am Wesen der Erscheinungen. Da an leitenden Deckschichten anodische Oxydationen bzw. Entladungen von Anionen sich vollziehen können, besteht zwischen ihnen und nichtleitenden Deckschichten hier nur insofern ein Unterschied, als an ihnen jene das höhere Anodenpotential verlangenden Vorgänge in Wirklichkeit mit geringerer Stromdichte vor sich gehen als da, wo sie sich auf die Poren in den Deckschichten konzentrieren müssen.

Von Wichtigkeit ist es, hervorzuheben, daß ein einmal hervorgetretenes Porennetz keineswegs dauernd in der gleichen Anordnung über die Elektrode aus-

gebreitet bleibt; vielmehr wird z. B. eine Salzschicht, welche ein Flächenelement bei Stromdurchgang gleichförmig überzogen hat, sich mechanisch lockern und zerreißen können, nachdem durch ihr Auftreten der Stromdurchtritt durch dieses Flächenelement gehemmt ist; während ein Teil der vorher gebliebenen Poren sich jetzt vielleicht verstopft, werden an jenem Flächenelement neue entstehen usf., so daß im Mittel der Stromdurchgang doch ziemlich gleichmäßig sich über die Anode verbreitet.[1]) Die Erfahrungen über Neigung kristalliner Salze, ihre Oberfläche zu verkleinern, oder die der kolloiden Niederschläge, sich mit der Zeit zu verdichten, legen solche Vorstellung ohne weiteres nahe.

Am eingehendsten ist unter diesen Gesichtspunkten das Verhalten von Bleianoden studiert. Daß diese bis zu höheren Stromdichten ohne erhebliche Polarisation sich lösen können, wurde oben (S. 354) angegeben; Nitrat- oder Perchloratlösungen sind z. B. hierfür geeignete Elektrolyte. Besteht aber der Elektrolyt aus Schwefelsäure oder Sulfaten, so muß das schwer lösliche Bleisulfat schon bei kleiner Stromdichte eine Deckschicht auf der Anode bilden; an den in dieser bleibenden Poren erhöht sich jetzt die Stromdichte und das Anodenpotential so stark, daß das durch sie hindurch in den Elektrolyten übertretende Blei hier in Gestalt der ein beträchtliches Oxydationspotential gebenden vierwertigen Bleiionen erscheint. Ist die Schwefelsäure mindestens vom spezifischen Gewicht 1,7, so bleibt das entstehende Plumbisulfat $Pb(SO_4)_2$ in ihr gelöst und kristallisiert schließlich aus dem Elektrolyten aus, wenn die Säure für dieses Salz gesättigt ist.[2]) Da aber Plumbisulfat sehr leicht der Hydrolyse unterliegt:

$$Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2\,H_2SO_4,$$

so kann es in verdünnterer Schwefelsäure nur in geringem Maße bestehen bleiben; statt seiner tritt dann das sehr schwer lösliche PbO_2 auf und überzieht sofort an den Stellen, wo der Strom Plumbisulfat primär erzeugt hatte, die Anode. Durch die Abscheidung dieses zweiten schwer löslichen Körpers an den anfänglich vorhandenen Poren wird deren Querschnitt noch mehr verringert; da aber das Bleisuperoxyd sich dicht auf der Anode festsetzt und leitend ist, kann hier der Stromdurchgang wieder stattfinden. Die hier anlangenden SO_4'' finden aber nichts mehr vor, mit dem sie unter Mitwirkung des Stromes in Wechselwirkung treten können, sie zerfallen deshalb unter Sauerstoffentwicklung. Da hierzu von allen an Bleianoden möglichen Vorgängen das höchste Potential erforderlich ist, werden die leichteren Vorgänge überall da auf der Anode sich abspielen, wo noch kein Bleisuperoxyd entstanden ist. Da sie aber zu diesem Körper führen, wird in kurzem eine Bleianode in verdünnterer Schwefelsäure sich mit Bleisuperoxyd umkleiden und in eine nahezu unlösliche Anode übergehen.

Ausschlaggebend hierfür ist es, daß das auf der Anode sich niederschlagende Salz diese möglichst dicht umkleidet, daß also tunlichst schnell und ganz nahe an ihr der Elektrolyt sich mit der schwer löslichen Verbindung sättigt und sie dadurch besonders feinkörnig abscheidet. In je größerer Entfernung von der Anode und je langsamer der Niederschlag sich bildet, um so poröser bedeckt er diese, und um so unvollkommener nimmt sie das Verhalten einer unlöslichen Elektrode an, bzw. um so mehr besteht die Möglichkeit, daß sie sich als eine noch lösliche, wenn auch bei erhöhtem Anodenpotential höherwertige Metallionen gebende, Anode verhält.

Die Entfernung, in der ein Salzniederschlag von der Anode entsteht, und die Zeit seiner Ausbildung kann man durch Herabsetzung der Stromdichte vergrößern, wobei die Lösung dicht an der Anode ihre Sättigung durch neu erschei-

---

[1]) Vgl. F. Haber und F. Goldschmidt, Z. Elektroch. 12, 62 ff. (1906).

[2]) K. Elbs und F. Fischer, Z. Elektroch. 7, 343 (1900); K. Elbs und R. Nübling, ebenda 9, 776 (1903).

nendes Salz langsamer erreicht, und dieses gröber kristallin sich abscheidet. Dadurch kann man in der Tat z. B. die Strommenge vergrößern, die eine Bleianode bis zum Eintritt der Sauerstoffentwicklung in Schwefelsäure durchfließen kann. Ein zumal für die Dauer wirksameres Mittel besteht aber darin, daß man dem Elektrolyten solche Anionen zusetzt, welche mit der Anode lösliche Salze geben. Indem beide Arten von Anionen nach der Anode wandern, werden, besonders wenn die gesamte Elektrolytkonzentration keine zu große ist, die fällenden Ionen unmittelbar an der Anode der sich lösenden Bleimenge bald nicht mehr genügen, an einer Bleianode also die Bleisalze beider Anionen entstehen; es wird dann, wenn z. B. der Elektrolyt neben Schwefelsäure auch Salpetersäure enthält, nur ein Teil des sich lösenden Bleis dicht an der Anode in Sulfat übergehen; der Rest wird erst in einiger Entfernung von dieser ausfallen, wenn die zunächst den NO_3' gegenübergetretenen $Pb^{\cdot\cdot}$ in einigem Abstande von der Anode wieder SO_4'' finden. Hierdurch werden die nach der Anode vordringenden SO_4'' in einer gewissen Entfernung von ihr abgefangen, so daß es schließlich im wesentlichen die NO_3' sind, die den Strom nach der Anode führen und mit dieser zunächst in Reaktion treten. Man kann durch solche Maßnahme auch in Schwefelsäure enthaltendem Elektrolyten eine Bleianode dauernd im Zustande der Löslichkeit, des Aussendens zweiwertiger $Pb^{\cdot\cdot}$, erhalten. Das dabei aus ihr entstehende $PbSO_4$ senkt sich von der blank bleibenden Anode aus in weißen Schleiern im Elektrolyten zu Boden. Durch Steigerung der Stromdichte oder durch Verminderung der absoluten oder der relativen Konzentration des Lösungssalzes kann man die Entfernung, in der das schwer lösliche Salz von der Anode entsteht, soweit vermindern, daß es diese wieder umkleidet, jedoch in so poröser Schicht, daß jetzt der Anodenvorgang weitgehend in der Erzeugung vierwertiger Bleiionen besteht, aus der Anode daher eine poröse, allmählich immer dicker werdende Schicht von Bleisuperoxyd sich bildet.

Diese Erscheinungen lassen sich durch folgende Versuche veranschaulichen: In 20 prozentiger Schwefelsäure wird an einem als Anode dienenden Bleistreifen mit 0,01 Amp./qcm unmittelbar nach Stromschluß, wenn an der gegenüberliegenden Kathode schon Wasserstoff entweicht, noch kein Sauerstoff entwickelt, aber nach wenigen Sekunden erscheint dieses Gas in regelmäßigem Strome, und die vorher blanke Anode färbt sich bald braun von PbO_2. Benutzt man aber eine Lösung von 0,05-n-H_2SO_4, die 3 g $KClO_3$ in 1 l enthält, so sinken bei der genannten Stromdichte Schleier von Bleisulfat von der Anode herunter, ohne daß Sauerstoff sich entwickelt; die Anode bleibt blank. Ist aber der Elektrolyt wieder 20 prozentige Schwefelsäure, der man 12,2 g $NaClO_4$ auf 1 l zusetzt, so bleibt fast alle Sauerstoffentwicklung aus, es fällt aber auch kein Bleisulfat ab, sondern die Bleianode geht nahezu mit theoretischer Stromausbeute in Bleisuperoxyd über. Der letztere Vorgang entspricht der oben (S. 261) erwähnten Schnellformation von Bleianoden für den Bleisammler, die hierin ihre theoretische Deutung findet; dem zu zweit erwähnten werden wir begegnen bei Erörterung der Verfahren, bei denen aus elektrolytisch sich lösendem Blei schwer lösliche Bleisalze hergestellt werden (Kap. 12, 4).[1])

Ein den Bleianoden ganz ähnliches Verhalten gegen Schwefelsäure zeigen solche aus Thallium, Antimon oder Wismut, welche, je nach der mehr oder weniger großen Löslichkeit des Sulfats, bis zu mehr oder weniger hoch gesteigerter Stromdichte glatt ein- bzw. dreiwertig in Lösung gehen, bis bei weiterer Erhöhung der Stromdichte die Anoden sich mit Sulfat umkleiden und nun ent-

---

[1]) C. Luckow, Z. Elektroch. **3**, 482 (1897); M. le Blanc und E. Bindschedler, ebenda **8**, 255 (1902); A. Isenburg, ebenda **9**, 275 (1903); G. Just, ebenda **9**, 547 (1903); G. Just, P. Askenasy und B. Mitrofanoff, ebenda **15**, 872 (1909); F. Fischer, ebenda **16**, 355 (1910); G. Schleicher, ebenda **17**, 554 (1911).

weder neben den niedrigerwertigen Ionen auch höherwertige aussenden, also mit einer gemischten Wertigkeit sich lösen, oder schließlich zur Sauerstoffentwicklung Anlaß geben.[1]

Sehr verbreitet sind die Erscheinungen der mechanischen Passivität bei anodischer Polarisierung von Metallanoden in Alkalilauge, da die meisten Hydroxyde in Wasser schwer löslich sind. Nur wo diese in Wasser oder in Alkalilauge löslich sind, gehen bei niederer Stromdichte auch hier die Metalle bei Potentialen, die ihren Gleichgewichtspotentialen naheliegen, in Gestalt der von ihnen am leichtesten gebildeten Ionen in Lösung. Für Thallium[2]), Zink, Zinn[3]) und Kupfer[4]) ist dies erwiesen. Wird aber die Stromdichte größer, oder die Alkalilauge verdünnt genug, daß sie nicht mehr genügend schnell und reichlich die entstehenden Hydroxyde lösen kann, so scheiden diese sich auf der Anode ab, und es kommt nun, indem durch die Deckschichtenbildung das Potential ansteigt, zur Bildung sauerstoffreicherer Oxyde oder zur Sauerstoffentwicklung (vgl. S. 335).

Ist die Anode nicht, wie sie meist angewandt wird, ein ebenes Blech, sondern besteht sie an ihrer Oberfläche — etwa in Gestalt eines feinkörnigen Ueberzuges — aus einem Metall von großer Oberflächenentwicklung, so können dicht zusammenhängende Deckschichten aus unlöslichen Verbindungen sich oft nicht mehr ausbilden. Dann können dünne Metallschichten weitgehend in schwer lösliche, auf und zwischen ihnen sich niederschlagende Verbindungen der nächstliegenden Stufe übergehen, worauf diese unter sprungweisem Potentialanstieg in solche höherer Stufen sich verwandeln, bis eine weitere Oxydation nicht mehr möglich ist, und es schließlich zur Entladung der Anionen kommt. Das ist z. B. bei Anoden aus dünnen Schichten fein verteilten, reduzierten Silbers der Fall, welche bei anodischer Polarisierung in Natronlauge nacheinander und bei stufenweise wachsendem Anodenpotential in Ag_2O und in Ag_2O_2 übergehen, bis schließlich Sauerstoff entweicht.[5]) Auch mit Bleischwamm bedeckte Bleianoden lassen diesen in Schwefelsäure auch bei Abwesenheit von Lösungssalzen leicht und weitgehend in Superoxyd sich verwandeln (S. 262); hierauf beruht die endgültige Formation der Großoberflächenplatten des Bleisammlers.

Besondere Erwähnung verdient das Verhalten von Zinnanoden in Natronlauge, da hier infolge des geringen Abstandes der Gleichgewichtspotentiale $\varepsilon_{Sn \to Sn^{\cdot\cdot}}$ und $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \to Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ der Uebergang der Bildung des Stannosalzes in die des Stannisalzes besonders leicht von statten geht. Eine reine Zinnanode sendet, wie oben (S. 413) schon gesagt, Stannoionen in Natronlauge hinein. Da in dieser aber das Zinnoxydul nur beschränkt löslich ist, scheidet es sich bei Fortdauer der Elektrolyse an der Anode ab, und zwar um so eher, je verdünnter die Alkalilauge, und je höher die Stromdichte ist; die dadurch entstehende Deckschicht kann jedenfalls noch recht dünn und grobporig sein, um doch den geringen Anstieg des Anodenpotentials zu verursachen, der nur nötig ist, damit Stannisalz entstehen kann. Dabei könnte sich die Deckschicht wieder lösen, da Stannioxyd in Natronlauge weit löslicher ist als das Oxydul. Immerhin müßte sich dieses aus den gleichen Gründen wie vorher alsbald wieder abscheiden, und der Zustand an der Anode bliebe derselbe wie kurz zuvor. In Wirklichkeit dürfte aber das in Alkalilauge sehr schwer lösliche Zinnoxyduloxyd auf der Anode aus dem zuerst abgeschiedenen Zinnoxydul entstehen und eine bleibende Deckschicht bilden; denn an einem in einer alkalischen Zinnoxydullösung anodisch polarisierten Platinblech tritt

---

[1]) W. J. Mueller, Z. Elektroch. **15**, 696 (1909); C. Sprent, Dissert. Dresden 1910; R. Goebel, Dissert. Dresden 1912.

[2]) W. J. Mueller a. a. O.

[3]) H. Goldschmidt und M. Eckardt, Z. phys. Ch. **56**, 389 (1906).

[4]) E. Mueller, Z. Elektroch. **13**, 133 (1907).

[5]) R. Luther und F. Pokorny, Z. anorg. Ch. **57**, 290 (1908).

trotz deren großer Oxydierbarkeit stets sehr bald nach Stromschluß Sauerstoffentwicklung ein, was nicht möglich wäre, wenn aus der Stannolösung sich nicht bei der Oxydation ein schwer löslicher Stoff, vermutlich das erwähnte Zinnoxyduloxyd, auf dem Platin abschiede. Wie leicht am Zinn in Natronlauge Stannibildung eintritt, lehrt auch die Tatsache, daß ein nur wenig mit edleren Metallen verunreinigtes Zinn selbst gegenüber stärkerer Natronlauge schon weit früher Stannat bildet, als ganz reines Zinn. Der im ersteren Fall auf der Anode verbleibende Anodenschlamm ist die Ursache der Erscheinung, sei es, daß er eine verhältnismäßig konzentrierte Stannolösung zurückhält und dadurch frühzeitig zur Abscheidung von Zinnoxydul führt, sei es, daß er selbst als Deckschicht wirkt und so den geringen zur Stannatbildung erforderlichen Anstieg des Anodenpotentials veranlaßt: ein mechanisches Abkratzen des Schlammes bringt immer wieder glatte Stannosalzbildung an der Anode hervor [1]).

In ähnlicher Weise geht Zinn gegenüber Natriumsulfidlösung vierwertig in Lösung, da das zunächst entstehende Stannosulfid in dieser schwer löslich ist und sehr bald als schwarze Deckschicht die Anode umkleidet, unter deren Einfluß das Zinn nur im Zustande der Vierwertigkeit, als das in Alkalisulfid lösliche Stannisulfid, in Lösung übergehen kann. Antimon aber, dessen Trisulfid in Schwefelalkali leicht löslich ist, sendet auch in dieses nur dreiwertige Ionen [2]).

II. Die chemische Passivität.

α) Die beobachteten Erscheinungen.

Von den Metallen, auf deren anodisches Inlösunggehen die Stromdichtepotentialkurven der Figuren 99 und 100 sich beziehen, zeichnet sich das Nickel in schwach angesäuerter 1-n-$NiCl_2$-Lösung durch besonders starke Polarisation aus. Immerhin aber besteht bei gewöhnlicher Temperatur und nicht zu hohen Stromdichten der anodische Vorgang ausschließlich in der Aussendung von zweiwertigen Nickelionen, so daß das Gebiet der Aktivität, wie es oben (S. 399 u. 415) abgegrenzt wurde, noch nicht verlassen wird. Anders gestaltet sich die Erscheinung, wenn Nickelsulfatlösung als Elektrolyt dient. Ist diese z. B. 1-normal und von gewöhnlicher Temperatur, so kann an einer in ihr anodisch polarisierten Nickelelektrode leicht nicht mehr ausschließlich die Aussendung von $Ni^{\cdot\cdot}$ stattfinden, sondern es tritt daneben unter starkem Anstieg des Anodenpotentials — und zwar je höher die Stromdichte und je niedriger die Temperatur ist, um so leichter — auch Sauerstoffentwicklung und Bildung freier Schwefelsäure ein: das Nickel bildet jetzt nur noch eine teilweise lösliche Anode und ist passiv geworden [3]). Angesichts der großen Löslichkeit des Nickelsulfats und der Gegenwart freier Schwefelsäure an der Anode kann hier das Auftreten einer aus einer schwer löslichen Verbindung bestehenden Deckschicht nicht als Ursache der vermehrten Verzögerung der an sich schon ziemlich trägen Aussendung von $Ni^{\cdot\cdot}$ angesehen werden. Es liegt hier ein typischer Fall von chemischer Passivität vor.

Auch in Schwefelsäure tritt diese an einem anodisch polarisierten Nickeldrahte bei allmählich gesteigerter polarisierender Spannung ein, nachdem anfangs die Anode sich aktiv verhalten hat. Den Verlauf der Elektrolyse von 1-n-H_2SO_4 zwischen einer Platinkathode und einer Nickeldrahtanode (Länge 4,1 mm, Durch-

---

[1]) F. FOERSTER und M. DOLCH, Z. Elektroch. **16**, 599 (1910).

[2]) J. WOLF, Z. Elektroch. **13**, 209 (1907); Dissert. Dresden 1908; vgl. auch Z. Elektroch. **15**, 236 (1909).

[3]) M. LE BLANC und M. G. LE I, Ann. Phys. [4], BOLTZMANN-Festschrift, 183 (1904).

messer 1 mm, Oberfl. 0,14 qcm) bei auf- und dann absteigender Spannung zeigt folgende Beobachtungsreihe[1]):

Polarisierende Spannung in Volt	Versuchszeit in Minuten	Beobachtete Stromstärke in Ampere $\times 10^6$	Potential der Anode ε_h in Volt
0,0	—	—	− 0,070
0,2	2	480	+ 0,244
0,3	4	750	+ 0,260
0,4	6	1350	+ 0,290
0,5	8	3800	+ 0,326
0,6	10	7200	+ 0,376
0,7	11	13	—
0,7	12	6	+ 1,225
0,6	14	3	+ 1,142
0,4	18	1,5	+ 0,960
0,2	22	0,9	+ 0,772
0,16	26	0,1	+ 0,735
0,12	30	0,08	+ 0,703
0,08	34	0,07	+ 0,666
0,04	38	0,05	+ 0,633
0,02	42	0,04	+ 0,620
0,01	44	0,04	+ 0,612
0,01	50	0,04	+ 0,590
offen	55	—	− 0,100

Während anfangs mit kräftig aufwärtsschreitendem Anodenpotential, wenn auch mit beträchtlicher Polarisation, eine größere Stromstärke durch die Anode fließt, indem sie sich löst, tritt bei weiter gesteigerter äußerer Spannung plötzlich ein starkes Emporschnellen des Anodenpotentials und ein sehr bedeutendes Zurückgehen der Stromstärke ein. Jetzt ist also plötzlich die Aussendung von Nickelionen sehr verzögert, und die Lage des Anodenpotentials lehrt, daß die Anode sich mit Sauerstoff beladen muß, und eine Weitererhöhung der Stromstärke durch hinreichend gesteigerte polarisierende Spannung zur Sauerstoffentwicklung führen würde. Wird aber die Spannung jetzt wieder vermindert, so durchlaufen Stromstärke und Anodenpotential keineswegs die bei entsprechenden Werten der aufsteigenden Spannung beobachteten Beträge wieder rückwärts, sondern dieses bleibt verhältnismäßig hoch, jene ganz niedrig, und erst nach Stromunterbrechung kehrt das Potential auf etwa den Wert zurück, wie es ihn vor Versuchsbeginn zeigte. Der durch anodische Polarisierung hervorgerufene passive Zustand des Nickels ist also durch eine Veränderung desselben bedingt, welche nur langsam wieder verschwindet, wenn die sie erzeugende Polarisierung vermindert wird oder zu wirken aufhört.

Wird einer Nickelanode, welche gegenüber Platin in 0,1-n-H_2SO_4 steht, ein Potential zwischen + 1,2 und 1,4 Volt erteilt, so geht die Stromstärke anfangs schnell, später langsamer auf einen schließlich konstanten, kleinen Betrag herab, während immer nur einem Teil desselben entsprechende Nickelmengen sich lösen und andererseits Sauerstoff entladen wird[2]). Der passive Zustand, wiederum

[1]) C. Fredenhagen, Z. phys. Ch. **63**, 32 (1908).
[2]) Fr. Flade, Z. phys. Ch. **76**, 513 (1911).

ein stationärer (S. 228), ist also hier nicht durch völliges Aufhören, sondern nur durch sehr starke Hemmung des anodischen Lösungsvorganges gekennzeichnet.

Die bei einem bestimmten Potentiale unter gegebenen äußeren Bedingungen an Nickelanoden schließlich sich einstellenden Stromstärken sind nicht genau reproduzierbar, ebensowenig die Zeiten, die bis zum Eintritt der Stromkonstanz verfließen, oder das Potential, bei dem Passivität eintritt. Letzteres liegt etwas positiver und wird von höheren Stromstärken erzeugt, wenn man die voraufgehenden niedrigeren Potentiale schnell durchläuft, als wenn dies langsam geschieht. Die durch anodische Polarisierung bewirkte Passivität ist also auch hinsichtlich ihres Eintritts ein ausgesprochenes Zeitphänomen, ganz wie wir es oben (S. 229) für die passivierende Betätigung einer sauren Wasserstoffsuperoxydlösung gegenüber Nickel kennen lernten.

Trotz der ungenügenden Reproduzierbarkeit der Einzelheiten beim Auftreten der Passivität, haben sich doch manche wichtigen Gesetzmäßigkeiten für sie feststellen lassen:

Temperatursteigerung erhöht die Stromdichte, bei welcher die Passivität eintritt. Dies kann so weit gehen, daß die Anode überhaupt aktiv bleibt, wie es z. B. bei Nickel in heißer Nickelsulfatlösung auch bei höherer Stromdichte der Fall ist.

Der Eintritt der Passivität wird ferner sehr mitbestimmt durch die im Elektrolyten vorhandenen Anionen [1]). Gegenüber den Lösungen von Alkalisalzen entsprechen an Nickelanoden bei einer von Null aufsteigenden Stromdichte die Potentiale zunächst der Auflösung von Nickel, springen aber bei niederer oder höherer Stromdichte auf die zur Sauerstoffentwicklung erforderlichen Beträge hinauf. Während Halogenionen den Eintritt der Passivität erschweren, machen oxydierende Anionen, wie die von Nitrat oder Chromat, Nickel besonders leicht passiv. Am stärksten wirken in dieser Hinsicht Hydroxylionen, so daß gegenüber Alkalilauge Nickelanoden im Knallgascoulometer Verwendung finden können. Sind mehrere Arten von Anionen vorhanden, so wird der Einfluß stärker passivierender selbst durch kleine Mengen die Passivität erschwerender Anionen geschwächt: ein Salzsäuregehalt in Schwefelsäure erhöht sehr stark die zum Eintritt der Passivität anzulegende Stromdichte, ein Chloridgehalt in Alkalilauge die auf Nickelanoden entstehenden, ohne diesen sehr geringen, Oxydmengen; in einer Lösung mit 1,35 % *NaCl* und 0,15 % *KOH* ist bei D_A 0,005 Amp./qcm Nickel sogar völlig aktiv.

Sehr wichtig ist, daß auch Wasserstoffionen im Elektrolyten der Passivität entgegenwirken: während eine Nickelanode z. B. in 1,5 prozentiger Na_2SO_4-Lösung bei 0,005 Amp./qcm mit einer Stromausbeute von nur 3 % sich löst, ist sie in 1-n-H_2SO_4 auch bei der 4 fachen Stromdichte noch quantitativ, und erst bei deren 16 fachem Betrag zu 4,5 % der Stromausbeute löslich [2]).

Im wesentlichen ähnlich verhalten sich Eisenanoden, an denen SCHOENBEIN [3]) das Passivwerden unter dem Einfluß anodischer Polarisierung sowie dem der starken Salpetersäure zuerst eingehend studiert hat. Eisenanoden sind jedoch nicht nur in Eisenchlorürlösung, sondern auch in 1-n-Ferrosulfatlösung selbst bei $D_A = 0,02$ bis 0,03 Amp./qcm und bei gewöhnlicher Temperatur völlig ob-

---

[1]) M. LE BLANC und M. G. LEVI a. a. O.; E. P. SCHOCH, Trans. Amer. Elektroch. Soc. **14**, 99 (1908); E. P. SCHOCH und C. P. RANDOLPH, Jour. Phys. Chem. **14**, 719 (1910); O. SACKUR, Z. Elektroch. **14**, 607 (1908); J. ALVARES, ebenda **15**, 142 (1909).

[2]) M. LE BLANC und M. G. LEVI a. a. O.

[3]) Ann. Phys. [2] **37**, 390 (1836); **38**, 444 (1836); **39**, 342 (1836); **41**, 41 (1837); **43**, 103 (1838). Neuere Arbeiten besonders: W. HITTORF, Z. phys. Ch. **34**, 385 (1900); M. MUGDAN, Z. Elektroch. **9**, 442 (1903); H. L. HEATHCOTE, Z. phys. Ch. **37**, 368 (1901); A. FINCKELSTEIN, ebenda **39**, 91 (1902); C. FREDENHAGEN, ebenda **43**, 1 (1903); **63**, 1 (1908); FR. FLADE, ebenda **76**, 513 (1911).

gleich wieder unter erheblicher Polarisation, löslich. In ganz verdünnter 0,1-normaler Schwefelsäure lassen sich aber auch an kleinen Eisendrahtanoden bei allmählich gesteigerter polarisierender Spannung ganz ähnliche Passivierungserscheinungen beobachten, wie wir sie beim Nickel kennen lernten; in mit Sauerstoff gesättigten Elektrolyten bei 0° haben diese sich auch bezüglich der bei gegebener Stromstärke zur Passivierung erforderlichen Zeit als reproduzierbar erwiesen [1]). Dabei tritt bei vorsichtig gesteigerter Spannung zwischen dem aktiven und passiven Zustande ein solcher auf, bei dem ein regelmäßiges Hin- und Herpendeln zwischen Aktivität und Passivität stattfindet [2]). Die Rückkehr aus dem passiven Zustande [3]) zum aktiven vollzieht sich in der Lösung beim Eisen schneller als beim Nickel, ganz ähnlich wie ersteres in seiner neutralen und luftfrei gehaltenen Lösung sein Luftpotential sehr viel leichter aufgibt als letzteres.

Anodische Polarisierung in Alkalisalzlösungen vermag auch Eisen passiv zu machen, obgleich es mit deren Anionen lösliche Salze bildet; Alkalinitrate oder -acetate wirken in dieser Hinsicht sehr leicht ein, schwerer Alkalisulfat. Der Passivität besonders günstig sind auch hier reine Lösungen von Alkalihydroxden; in solchen verhalten sich, wie wir oben (S. 337) schon sahen, Eisenanoden fast völlig unlöslich und lassen erst bei länger fortgesetzten Versuchen ganz dünne Ueberzüge von Eisenhydroxyd erkennen. Ganz ähnlich verhalten sich Elektroden, welche aus reinstem Eisenpulver gepreßt sind [4]). Werden diese aber vorher kathodisch polarisiert, so zeigen sie sich — wie übrigens auch massive Eisenelektroden in verdünnter Schwefelsäure oder Natriumsulfatlösung — bei unmittelbar folgender anodischer Polarisierung sehr geneigt, aktiv zu bleiben (vgl. S. 268). Die gleiche Wirkung kann man auch an massiven Eisenelektroden in Natronlauge hervorrufen, wenn diese kochend und in einer Konzentration von etwa 10fach normal angewandt wird; sie vermag dann auf Eisen langsam unter Wasserstoffentwicklung einzuwirken [5]). Wasserstoffbeladung wirkt also auch hier dem passiven Zustande entgegen; der geringeren Neigung des Nickels zur Aufrechterhaltung des aktiven Zustandes entspricht es, daß bei ihm diese Wirkung eine schwächere ist als beim Eisen: Elektroden aus Nickelpulver werden trotz kathodischer Vorpolarisierung sehr leicht passiv.

Das durch kathodische Polarisierung aktivierte Eisen zeigt bei darauf folgender anodischer Polarisierung in Alkalilauge mancherlei Bemerkenswertes: Wird feinverteiltes, aktiv gemachtes Eisen in 20prozentiger Kalilauge, in der es das Ruhepotential $\varepsilon_h = -0{,}88$ Volt hat, anodisch polarisiert bzw. zur elektromotorischen Betätigung gebracht, so kann es bei $-0{,}83$ bis $-0{,}80$ Volt und bei gewöhnlicher Temperatur in beträchtlichem Maße in Ferrohydroxyd übergehen, das sich zwischen dem Eisenpulver ablagert. Das ist der normale Entladungsvorgang in der negativen Elektrode des Eisensammlers (S. 268). Die Kapazität des Eisens für diesen Vorgang ist bei 0° erheblich vermindert, bei 75° beträchtlich gesteigert, wobei das Entladungspotential zwischen $-0{,}86$ und $-0{,}82$ Volt liegt [6]).

Eine massive Elektrode aus sehr reinem Elektrolyteisen vermag, wenn sie unter Luftabschluß anodisch polarisiert wird, und zwar in 40prozentiger Natronlauge, ebenfalls eine ihr erteilte Aktivität zunächst beizubehalten; sie sendet dabei unter Potentialen, die bei etwa $-0{,}85$ Volt liegen, $Fe^{\cdot\cdot}$ aus, die in der starken

---

[1]) H. G. Byers und S. C. Langdon, Jour. Am. Chem. Soc. **36**, 2004 (1914).

[2]) Ch. F. Schoenbein, a. a. O.; A. Adler, Z. phys. Ch. **80**, 385 (1912); Wl. Kistiakowsky, Nernst-Festschrift 215 (1912).

[3]) Ueber den eigenartigen zeitlichen Verlauf dieser Rückkehr beim Eisen s. Fr. Flade a. a. O.; Fr Flade und H. Koch, Z. phys. Chem. **88**, 307 (1914).

[4]) F. Foerster, Abhdlg. d. Buns.-Ges. **2** (1909).

[5]) F. Haber und W. Maitland, Z. Elektroch. **13**, 309 (1907); P. Krassa, ebenda **15**, 490 (1909).

[6]) Th. Woost, Dissert. Dresden 1912.

Alkalilauge als schwach grünlich gefärbtes *Na*-Salz von H_2FeO_2 gelöst bleiben. Je höher die Temperatur ist, um so länger und mit um so größerer Stromdichte läßt sich dieser Vorgang fortführen: während er bei 17° nur bis $8 \cdot 10^{-4}$ Amp./qcm zu beobachten ist, kann er bei 80° mit $2 \cdot 10^{-2}$ Amp./qcm stundenlang stattfinden; er ist der gleiche, wie der an Eisenpulver in Alkalilauge primär sich abspielende. Während hier aber mit der Zeit bei einem nur um etwa 0,12 Volt edleren Potential ein zweiter Vorgang einsetzt, bei dem neben *Fe* auch $Fe(OH)_2$ verschwindet und $Fe(OH)_3$ entsteht, tritt am massiven Eisen in der starken Alkalilauge bei gesteigerter Stromdichte oder nach längerer Zeit plötzlich ein Potentialanstieg um etwa 1,45 Volt ein, es entwickelt sich Sauerstoff und zugleich entsteht, wenigstens zwischen 17° und 70° die tiefrote Lösung eines Salzes der Eisensäure H_2FeO_4, der höchsten, nur in starker Alkalilauge beständigen Oxydationsstufe des Eisens. Kurz vor diesem Uebergange überzieht sich die Eisenanode mit einem schwarzen Ueberzuge, der nach Eintritt des Spannungsanstieges die Farbe des Ferrihydroxyds annimmt. Das Erscheinen der höheren Oxydationsstufe ist hier also mit sichtbarem Eintreten einer mechanischen Passivität verbunden. Deren Zustandekommen beruht auf folgendem: Die alkalische Lösung des H_2FeO_2 wird bei 80° und lebhafter Rührung an einer Platinanode bei $-0,82$ bis $-0,72$ Volt zu Ferrit $Na_2Fe_2O_4$ oxydiert, unterliegt hier also wohl dem gleichen Vorgange, der in der zweiten Stufe bei der Oxydation pulvrigen Eisens stattfindet. Indem er in der alkalischen Lösung von H_2FeO_2 fortschreitet, tritt aber eine schwarze, wahrscheinlich aus Fe_3O_4 bestehende Abscheidung auf. Diese Oxydation ist aber bei 80° an Stromdichten unter $2 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm gebunden; bei höheren Stromdichten entsteht Ferrat an Stelle von Ferrit, während das Anodenpotential über $+0,55$ Volt hinaufschnellt. Der primäre Vorgang $Fe + 2\oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$ ist nun, wie seine starke Temperaturempfindlichkeit zeigt, bereits ein verzögerter — eine Folge der chemischen Passivität, die das Eisen annehmen kann —; der weitere Vorgang $Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bzw. in der alkalischen Lösung $2\,FeO_2'' + 2\oplus \rightarrow Fe_2O_4''$ ist noch erheblich träger. Immerhin wird er, wenn der erste Vorgang der Stromdichte nicht mehr voll entsprechen kann, oder durch Anreicherung von H_2FeO_2 in der Lösung der zweite Vorgang begünstigt wird, wenn auch mit kleiner Stromdichte, einsetzen. Das dabei sich ausscheidende Fe_3O_4 überzieht dann die Eisenanode, macht sie, ähnlich wie es das Zinnoxyduloxyd in einer Stannitlösung tut (S. 420), mechanisch passiv und erzwingt den Potentialanstieg, der neben der Sauerstoffentwicklung den dritten Vorgang

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \text{ bzw. } Fe_2O_4'' + 8\,OH' + 6\oplus \rightarrow 2\,FeO_4'' + 4\,H_2O$$

ermöglicht. Wird bei mittlerer Temperatur und nicht allzu kleiner Stromdichte massives Eisen in starker Alkalilauge anodisch polarisiert, so tritt neben der Sauerstoffentwicklung die Ferratbildung fast ausschließlich hervor: das Eisen bildet eine teilweise lösliche Anode, verhält sich dabei aber, so weit es sich löst, als ob es sechswertig in Lösung ginge. Das ist aber kein einheitlicher Vorgang, sondern das Endergebnis der durch das Zusammenwirken von chemischer und mechanischer Passivität veranlaßten Folge der drei hier sich abspielenden Vorgänge [1]).

Auch das dritte von den Metallen der Eisengruppe, das **Kobalt**, ist in gewissen Alkalisalzlösungen anodisch passivierbar [2]). In starker Alkalilauge treten auch hier Erscheinungen auf, die denen am Eisen ganz entsprechen. In 60° bzw. 80° warmer 10-*n*-*KOH* zeigt sich bei $D_A = 3 \cdot$ bzw. $8 \cdot 10^{-4}$ Amp./qcm eine Kobaltanode stundenlang aktiv und geht unter Bildung des blauen Kalisalzes von Kobalt-

[1]) G. Grube und H. Gmelin, Z. Elektroch. **26**, 459 (1920).
[2]) H. G. Byers, Jour. Amer. Chem. Soc. **30**, 1718 (1908); C. Tubandt, Z. anorg. Ch. **45**, 368 (1905).

hydroxydul in Lösung, während bei den gleichen Stromdichten aber bei 40° bzw. 60° nach einiger Zeit plötzlich die Passivität eintritt[1]), die sich durch das Auftreten von Oxydüberzügen auf der Anode deutlich, wenigstens zum Teil als eine mechanische zu erkennen gibt.

Besonders interessante Erscheinungen bietet das Chrom, dessen anodisches Verhalten durch W. Hittorf[2]) klargelegt wurde. Wird ein Stück Chrommetall bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in einer Alkalisalzlösung oder in Alkalilauge anodisch polarisiert, so entsendet es nur wenig Chromiionen in die Lösung, sein Potential muß auf etwa + 0,62 Volt gebracht werden, bis erheblicherer Stromdurchgang erfolgt; dieser aber führt jetzt 6-wertiges Chrom in Lösung. Da solche hochwertigen Ionen nach $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 8\,OH' \rightleftarrows CrO_4'' + 4\,H_2O$ mit den OH' der Lösung in Wechselwirkung treten, und die in diesem Gleichgewicht verbleibende Konzentration der $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ verschwindend klein ist, geht bei gewöhnlicher Temperatur Chrom unter anodischer Polarisierung wesentlich in Chromsäure über, neben der nur geringe Mengen niedrigwertiger Chromionen im Elektrolyten auftreten; hier zeigen sich aber keine Anzeichen von mechanischer Passivität; die Erscheinung dürfte lediglich auf der bei gewöhnlicher Temperatur sehr beträchtlichen Verzögerung in der Aussendung der niedrigerwertigen Chromionen beruhen, also auf chemischer Passivität.

Bewirkt man aber die anodische Polarisierung in einer Alkali- oder Erdalkalichloridlösung oberhalb 70°, so ist jetzt die Geschwindigkeit der Bildung von $Cr^{\cdot\cdot}$ stark gesteigert, und es geht Chrom der Hauptsache nach als Chromosalz, daneben in geringerem Grade auch als Chromisalz, nicht aber mehr als Chromsäure in Lösung. Es ist in diesem Zustande als aktiv zu bezeichnen, da Chromosalze in Lösung von selbst mit Chromisalzen ins Gleichgewicht treten: $2\,Cr^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$ (vgl. S. 216).

Eine eigentlich unlösliche oder teilweise lösliche Anode bildet das Chrom nicht, sofern die Stromdichte nicht zu hoch ist; da die Chromatbildung mit beträchtlicher Geschwindigkeit vor sich geht, es also zur Sauerstoffentwicklung nicht zu kommen braucht. Wenn aber ein Anion vorliegt, das bei einem weniger positiven Potential als dem in Alkalichloridlösung zur Chromatbildung erforderlichen von + 0,62 Volt entladbar ist, wird dieses an Chrom wie an einer unlöslichen Anode entladen. Dies tritt für Jodionen ein. Diese wie die anderen Halogenionen wirken also beim Chrom nicht in gleichem Maße der Passivität entgegen wie bei Nickel und Eisen.

Ein durch anodische Polarisierung passiv gemachtes Chromstück zeigt sich, aus dem Elektrolyten entfernt, als edles, durch kalte Säuren unangreifbares Metall, welches auch bei langem Liegen an der Luft seinen Glanz behält und, in Chromsäure getaucht, gegen Platin im gleichen Elektrolyten keine Spannungsdifferenz gibt. Den gleichen Zustand erlangt Chrom, ganz ähnlich wie auch Eisen oder Nickel, durch Berührung mit stark oxydierenden Säuren, von denen Salpetersäure oder Chlorsäure Chrom passiv machen.

Aktives Chrom, welches als Anode Chromoionen gegeben hat, löst sich auch leicht unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure zu Chromosalzen. Passives Chrom kann aktiv gemacht werden durch nicht zu kurze, zur Entwicklung von Wasserstoffgas führende kathodische Polarisierung[3]), wobei es, wie oben (S. 229) schon bemerkt, bei Luftabschluß das Potential

---

[1]) Nach Versuchen von M. Traun im Dresdener Laboratorium.

[2]) Z. Elektroch. **4**, 482 (1898); **6**, 6 (1899); **7**, 168 (1900); Z. phys. Ch. **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899). Vgl. auch H. Kuessner, Z. Elektroch. **16**, 767 (1910); C. Fredenhagen a. a. O.; F. Flade a. a. O.

[3]) F. Flade, Z. phys. Ch. **88**, 598 (1914).

— 0,48 Volt annimmt; gleiches zeigt sich auch an frischen Bruchflächen selbst passiver Chromstücke.

Der aktive oder passive Zustand bedingen keinerlei Gewichtsänderung oder sonstige erkennbare physikalische Aenderung des Chroms. Sich selbst überlassen, verliert aktives Chrom an der Luft allmählich seine große Löslichkeit und sein negatives Potential und geht auf ein erheblich weniger negatives „Luftpotential" herab. Umgekehrt nimmt ein passives Chromstück bei längerem Liegen an der Luft von selbst ein weniger positives Potential an.

Auf dem Eintreten eines dem des passiven Eisens oder Nickels durchaus ähnlichen Zustandes dürfte die seit dem Bekanntwerden elektrochemischer Erscheinungen benutzte Eigenschaft des Platins beruhen, als unlösliche Anode sich zu verhalten. Hier ist aber der passive Zustand der mit Vorliebe vom Metall angenommene und festgehaltene, und es bedarf besonderer Maßnahmen, ihm entgegenzuwirken und die Fähigkeit des Platins, Ionen in Lösung zu senden, hervortreten zu lassen.

Gegenüber den Lösungen von Sauerstoffsäuren galt Platin lange als unlösliche Anode. Bei genauerem Zusehen hat sich aber herausgestellt, daß dies nicht ganz streng zutrifft[1]). Im Laufe viele Stunden fortgesetzter Elektrolysen von Schwefelsäurelösungen findet man, daß aus Anoden von Platin von diesem Metalle Bruchteile des Milligramms in den Elektrolyten gehen, während ein gelber oder gelbbrauner, sehr dünner Anflug auf der Anode sichtbar wird, wenn 0,5- bis 2-n-H_2SO_4 den Elektrolyten bildet. Besteht dieser aber aus 50- bzw. 60 prozentiger Schwefelsäure, so erfolgt — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und mäßiger Stromdichte — die geringe Auflösung des Platins ohne Bildung eines Anfluges[2]). Es entsteht vermutlich an der Anode Platinsulfat, welches in der verdünnteren Säure der Hydrolyse unterliegt. Bei sehr hoher Stromdichte oder bei kleinerer Stromdichte aber zugleich niedriger Temperatur kann sich auch Platinsulfat in konzentrierterer Schwefelsäure auf der Anode abscheiden und z. B. jene, einen starken Uebergangswiderstand bietende Deckschicht erzeugen, der wir oben (S. 347) bei Erörterung der Ozongewinnung begegneten und bei der Besprechung der Entstehung der Ueberschwefelsäure wieder begegnen werden.

Eine sehr beträchtliche Steigerung können nun die aus einer Platinelektrode in Schwefelsäure übertretenden Platinmengen erfahren, wenn man durch die Elektrode in 50- bzw. 66-prozentiger Schwefelsäure gegenüber einer zweiten Platinelektrode sehr schnell wechselnden Wechselstrom schickt, während jene zugleich auch durch Gleichstrom anodisch polarisiert wird. Statt letzterer Maßnahme führt es auch zum Ziele, wenn die in einem Wechselstromkreise befindlichen Elektroden dabei in oxydierende Lösungen wie Chromsäure, Salpetersäure oder selbst lufthaltige Schwefelsäure tauchen. Andererseits wird die gleiche Wirkung erzielt, wenn man der Schwefelsäure ein Reduktionsmittel (SO_2, $FeSO_4$) zufügt und hierin die eintauchende Platinelektrode häufig kurze Zeit zur Anode eines Gleichstromes macht, während die zwischenliegenden Ruhepausen wesentlich länger dauern; auch kann man mit ähnlicher Wirkung das Platin in oxydierende Lösungen (CrO_3 oder $H_2S_2O_8$ in 50- oder 66-proz. H_2SO_4) tauchen und es mittels häufiger, kurzer Stromstöße kathodisch polarisieren. Wenn auch in den meisten Fällen die so vom Strome in Lösung geführten Platinmengen

[1]) Dies ist wohl zuerst von E. Warburg (Ann. Phys. [3] **38**, 320 [1889]) bemerkt worden; später fanden F. Mylius und O. Fromm (Z. anorg. Ch. **9**, 144 [1895]), daß bei langdauernder Elektrolyse von Zinksulfatlösungen mit Platinanoden nachweisbare Mengen Platin im Zink erschienen, und F. Kohlrausch (Ann. Phys. [3] **63**, 423 [1897]) beobachtete bei der Elektrolyse von Platinchlorid $PtCl_4$, 5 H_2O auf der Platinanode einen dunklen Anflug.

[2]) C. Marie, Compt. rend. **145**, 117 (1907); **146**, 475 (1908); Jour. Chim. Phys. **6**, 596 (1908); R. Ruer, Z. Elektroch. **14**, 309, 633 (1908).

nur klein sind im Verhältnis zur Menge des polarisierenden Stromes, so sind sie doch stets ein erhebliches Vielfaches der ohne diese Maßnahmen gelösten [1]).

Die häufige kathodische Polarisierung oder die Wirkung der Reduktionsmittel hebt hierbei offenbar den durch anodische Polarisierung oder durch Oxydationsmittel bedingten passiven Zustand immer wieder auf (vgl. S. 205 und 338), so daß bei der folgenden anodischen Polarisierung oder bei Berührung mit der lösenden Säure das Platin mehr Ionen in Lösung entsenden kann als dann, wenn eine, gewisse Zeit beanspruchende, Einstellung des passiven Zustandes wieder erreicht ist.

Ganz ähnliche Wirkungen hat übrigens Wechselstrom auf Eisen, welches in Salpetersäure taucht. Solange der Wechselstrom andauert, löst sich das Eisen in der Salpetersäure, sowie er aber aufhört, erscheint das Eisen unlöslich, passiv. Das ist die Umkehrung des Verhaltens von Eisen in Schwefelsäure bei anodischer Polarisierung bzw. beim Aufhören derselben. Auch die anodische Ferratbildung wird begünstigt, wenn man den polarisierenden Gleichstrom durch Wechselstrom überlagert, indem eine zu starke durch die anodische Sauerstoffentwicklung veranlaßte Hemmung des für die Ferratbildung erforderlichen Vorganges der Aussendung von $Fe^{\cdot\cdot}$ verhindert wird. Diese Wirkung ist aber nur bei nicht zu hoher Temperatur, 40—50°, erheblich, da höhere Temperatur schon an sich der zu großen Verzögerung jenes Vorganges entgegenwirkt [2]).

Nicht immer zeigt eine Platinanode eine so geringe Löslichkeit wie gegen die gewöhnlichen Sauerstoffsäuren. In Lösungen von Ammoniak [3]) kann sie z. B. nicht unerheblich angegriffen werden. Bei längerer Elektrolyse einer mit Eis gekühlten Lösung des käuflichen Ammoniumkarbonats zwischen Platinelektroden gehen bei Benutzung eines etwa 4- bis 10 mal in 1 Sek. seine Richtung wechselnden Stromes recht beträchtliche Mengen Platin in Lösung und scheiden sich aus dieser als das schwer lösliche Salz $[Pt(NH_3)_6](CO_3)_2$ ab [4]). Auch in Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure werden Platinanoden leicht sehr merklich gelöst. Hier wie auch in Ammoniak findet auch unter dem Einfluß von Wechselstrom allein ein etwa gleichstarkes Inlösunggehen wie mit Gleichstrom statt; bei gleichzeitiger Anwendung beider Stromarten wird es aber wieder sehr verstärkt [5]). Durch anodische Polarisierung in 1-*n*-*HCl* geht sogar bei kleiner Stromdichte der Platinschwarzüberzug einer platinierten Elektrode mit quantitativer Stromausbeute in Lösung, und zwar bei einem Potential von + 0,95 Volt für D_A = 0,0016 Amp./qcm [6]).

[1]) M. Margules, Ann. Phys. [3] **65**, 629; **66**, 540 (1898); R. Ruer, Z. Elektroch. **9**, 235 (1903); **11**, 661 (1905); Z. phys. Ch. **44**, 81 (1903).

[2]) G. Grube und H. Gmelin, Z. Elektroch. **26**, 153 (1920).

[3]) A. Thiel, Z. Elektroch. **14**, 204 (1908).

[4]) E. Drechsel, Jour. prakt. Ch. **20**, 378 (1879); **22**, 476 (1880); B. Gerdes, ebenda **26**. 257 (1882).

[5]) Sehr merkwürdig ist es, daß Platin sich auch bei kathodischer Polarisierung in Cyankaliumlösungen löst, und zwar nicht unerheblich reichlicher als bei gleicher Stromdichte unter anodischer Polarisierung; es ist noch eine offene Frage, ob dies daher rührt, daß der bei anodischer Polarisierung entstehende Ueberzug von Paracyan als Deckschicht das Inlösunggehen hemmt, oder daher, daß die kathodische Polarisierung nur durch Beseitigung der passivierenden Wirkung der anodischen Polarisierung das stets vorhandene Bestreben des Platins, sich freiwillig in Cyankaliumlösungen zu lösen, zur Betätigung gelangen läßt. Man hat auch vermutet, daß die primär auf der Kathode entstehende Kaliumplatinlegierung (vgl. o. S. 371) in Cyankalium leichter als reines Platin sich auflöst. Besonders stark ist wieder der Angriff, den Platinelektroden, zumal bei höherer Stromdichte, unter dem Einfluß von Wechselstrom in Lösungen von Cyankalium oder Cyanbaryum erfahren. Er ist so groß, daß er ein einfaches Darstellungsverfahren für Kaliumplatincyanür, K_2PtCy_4, 3 H_2O, und das für Lichtschirme zur Untersuchung von Röntgenstrahlen oder von radioaktiven Erscheinungen viel gebrauchte, stark fluoreszierende Baryumplatincyanür, $BaPtCy_4$, 4 H_2O, gestattet. F. Glaser, Z. Elektroch. **9**, 11 (1903); R. Ruer, Z. phys. Ch. **44**, 102 (1903); A. Brochet und J. Petit, Z. Elektroch. **10**, 909 u. **922** (1904) u. Ann. de Chim. et de Phys. [8], **3**, 1 (1904).

[6]) A. Nobis, Dissert. Dresden 1909, S. 36—40.

Gegenüber neutraler Alkalichloridlösung aber ist unter sonst ganz gleichen Umständen Platinschwarz unlöslich; das gleiche ist auch für eine glatte Platinanode in 1-*n*-*HCl* der Fall. Unter anderen Umständen kann aber eine solche gegenüber Salzsäure wenigstens teilweise löslich sein; die folgende Uebersicht [1]) gibt hierüber nähere Auskunft.

Konzentration der Salzsäure in $^0/_0$ *HCl*	Temperatur	Stromdichte in Amp./qcm	$^0/_0$ der Stromarbeit, welche zur Auflösung von Platin dienten
30	16,5—18,3°	2	0
36	10—12°	1	0,3
32,49	25°	1/35	10,79
25,79	25°	1/35	7,48
20,01	23,4°	1/35	1,02
16,25	24,5°	1/35	0,06
11,18	24,2°	1/35	0,081
32	48—52°	1	4,16
32	60—70°	1	5,2

Der zur Auflösung von Platin benutzte Teil der Stromarbeit ist also um so kleiner, je höher die Stromdichte und je niedriger die Temperatur und die Salzsäurekonzentration ist. Der Rest des Stromes dient in diesen Fällen wesentlich zur Entwicklung von Chlor, dem aber stets gewisse, wenn auch oft nur ganz kleine, Sauerstoffmengen beigemischt sind.

Auch Goldanoden sind in Lösungen von Goldchlorwasserstoffsäure zur Annahme des passiven Zustandes geneigt [2]). Zwar gehen sie in solchem Elektrolyten bei sehr kleinen Stromdichten und bei Potentialen zwischen + 1,2 und + 1,38 Volt quantitativ, und zwar dreiwertig, in Lösung, jedoch, wie der wenig steile Verlauf der Stromspannungskurve zeigt, mit beträchtlichen Reaktionswiderständen. Bei gesteigerter Stromdichte tritt auch hier plötzlich starker Stromrückgang und eine noch weit größere Polarisierbarkeit der Anode ein als vorher: das Potential schnellt in diesem Zustande schon für sehr kleine Stromdichten auf + 1,7 bis 1,8 Volt hinauf, und der Stromdurchgang erfolgt jetzt unter Entwicklung von Gas, vornehmlich von Chlor. Auch hier wird der Zustand der Passivität nur langsam wieder aufgegeben, wenn die ihn erzwingenden Ursachen zu wirken aufhören. Geht man nämlich nach Eintritt der Chlorentwicklung mit dem Potential wieder abwärts, so geht die Stromstärke nicht den vorher durchlaufenen Weg rückwärts, sondern bleibt auch bei Potentialen in der Nähe von + 1,3 Volt zunächst nur ganz klein, mit der Zeit jedoch kehrt sie dann auf den Wert zurück, der für das angelegte Potential dem Lösungsvorgange des Goldes entsprach. Dem Eintritt der Passivität kann man durch Zugabe freier Salzsäure und durch Steigerung der Temperatur vorbeugen; doch entspricht jeder Salzsäurekonzentration und Temperatur eine Stromdichte, oberhalb deren eine Goldanode wenigstens teilweise passiv wird und freies Chlor entwickelt. Auch hier kann wohl, wie bei Platinanoden in Halogenwasserstoffsäuren, vom Auftreten schwer löslicher Deckschichten im passiven Zustande kaum die Rede sein.

[1]) F. Haber und S. Grinberg, Z. anorg. Ch 16, 446 (1898); F. Bran, Z. Elektroch. 8, 197 (1902).

[2]) E. Wohlwill, Z. Elektroch. 4, 381 (1898); A. Coehn und C. L. Jacobsen, Z. anorg. Ch. 55, 321 (1907).

Aehnliche Erscheinungen sind auch bei anderen Metallen bekannt, ohne daß sie jedoch bisher gleich eingehend wie in den vorerwähnten Fällen bearbeitet wären. Das Auftreten der Passivität von Kupferanoden in ammoniakalischer Lösung oder in Alkalilauge, dessen oben (S. 335 und 415) schon gedacht wurde, gehört angesichts der Polarisation, die Kupferanoden leicht erfahren, vielleicht hierher. Vor allem aber sind es die Platinbegleiter, bei denen anodische Polarisierung ähnliche Erscheinungen wie beim Platin hervorruft, wenngleich unter den Platinmetallen das Platin dasjenige ist, welches dem Ideal einer unlöslichen Anode am nächsten steht. Anoden aus Iridium oder Palladium zeigen, zumal gegenüber verdünnter Schwefelsäure, spurenweise auch in Natronlauge, eine kleine Löslichkeit. Iridiumanoden erfahren z. B. in verdünnter Schwefelsäure schon nach einer Anzahl von Amperestunden deutliche Gewichtsabnahmen, wobei der Elektrolyt durch gelöstes Iridium sich violettrot färbt.

Auch bei Vanadium, Niob, Molybdän, Wolfram und Ruthenium sind aktive und passive Zustände beobachtet[1]. Von diesen gehen Molybdän[2] und Wolfram[3] in Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur 6-wertig in Lösung, wenn die Stromdichte nicht zu hoch ist; andernfalls erfolgt Sauerstoffentwicklung, die aber durch Temperatursteigerung wieder zugunsten des Lösungsvorganges unterdrückt wird. In verdünnt salz- oder schwefelsaurer Lösung aber entsteht an Wolframanoden auch bei 80° unter Bildung von Deckschichten von Wolframsäure fast nur Sauerstoff.

Auch Mangan, das in saurer Natriumphosphatlösung unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung Manganiionen aussendet[4], geht bei anodischer Polarisierung in verdünnter Alkalilauge als Permanganat in Lösung[5]; doch sind diese Vorgänge noch nicht näher untersucht. Anscheinend reihen sich die letztgenannten Metalle in ihrem anodischen Verhalten dem des Eisens gegenüber Alkalilauge an. Das Uran hingegen scheint keine Neigung zum Passivwerden zu haben, da es, wenigstens wenn es kohlenstoffhaltig ist, regelmäßig 4-wertig, also mit seiner geringsten, in Säure beständigen Wertigkeit anodisch in Lösung geht[6].

β) Theoretische Erörterungen[7].

Daß die Passivitätserscheinungen in Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit der an Metallanoden leichtesten elektrochemischen Vorgänge bestehen, leuchtet angesichts der dargelegten Tatsachen ein. Le Blanc[8] hat zuerst auf diesen Gesichtspunkt zu ihrer theoretischen Erörterung hingewiesen.

Lange wurde die Ursache der Passivität, also in letzter Linie dieser Reaktionshemmungen, nach einer von Faraday herrührenden Annahme im Auftreten von Oxydhäutchen auf den passivierten Metallen erblickt, also der Grund für alle Arten von Passivität in der Deckschichtenbildung vermutet. Obgleich Schoenbein, an dessen wichtige Beobachtungen über die Passivitätserscheinungen Faraday seine Auffassung anknüpfte, gegen diese sehr ernste Bedenken erhob[9], hat man

---

[1]) W. Muthmann und F. Fraunberger, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. **34**, 201 (1904).

[2]) H. Kuessner, Z. Elektroch **16**, 754 (1910).

[3]) M. le Blanc und H. G. Byers, Z. phys. Ch. **69**, 19 (1909).

[4]) W. J. Mueller, Z. Elektroch. **10**, 519 (1904).

[5]) R. Lorenz, Z. anorg. Ch. **12**, 393 (1896); vgl. auch H. Kuessner a. a. O.

[6]) U. Sborgé, Atti d. R. Acc. d. Lincei **21**, I, 135 (1912).

[7]) Eine umfassende Aussprache über das Passivitätsproblem hat die Faraday Society im November 1913 veranlaßt; Bericht darüber: Trans. Farad. Soc. 1914, S 2—88.

[8]) Z. Elektroch. **6**, 472 (1900); Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl. 237 (1903).

[9]) Ueber diese älteste Diskussion über Passivität s. Phil. Mag. [3], **9**, 57, 259 (1836); **10**, 172 (1837).

sich doch mit ihr begnügt, bis Hittorf [1]) bei seinen Untersuchungen über das Chrom auf jene Bedenken erneut und eingehend hinwies. Er zeigte, daß die durch Anlassen in der Hitze auf Chrom oder Eisen erzeugten sichtbaren Oxydhäutchen keine Passivität veranlassen, während die passiv gewordenen Oberflächen dieser Metalle besonders rein metallglänzend erscheinen [2]). Andererseits wäre, soweit wir heute das chemische Verhalten z. B. von Eisen und Nickel kennen, keine Verbindung zu nennen, welche bei deren anodischer Polarisierung in verdünnter Schwefelsäure oder in den Lösungen von Alkalisalzen, mit deren Anionen diese Metalle leicht lösliche Salze geben, als schwer lösliche Deckschicht die Anode überziehen könnte. Wenn ferner der Beschlag eines Chromoxydes das Chrom passiv machen sollte, so müßte die Aktivierung durch kathodische Polarisierung auf Beseitigung der Oxydhaut durch kathodische Reduktion beruhen; dieser aber unterliegt keines der bekannten, unlöslichen Chromoxyde. Die Oxydhauttheorie wäre also nicht ohne weitere Hilfshypothesen zu halten; dies ist auch nach gewissen Richtungen unternommen worden, um die Oxydhauttheorie auch den Einzelheiten solcher Erscheinungen anzupassen, auf die sie gerade gut zutrifft. Offenbar vermag sie dem leichten Auftreten der Passivität der Eisenmetalle in Alkalihydroxydlösungen leicht gerecht zu werden, wenn man an solchen Anoden den Eintritt der Passivität auf die Ausscheidung unsichtbar dünner Deckschichten derjenigen Hydroxyde zurückführt, die im passiven Zustande auf der Anode sichtbar werden [3]). Damit aber können die erhobenen Einwände nicht beseitigt werden.

Im Sinne der Oxydhauttheorie beruht in dem heterogenen System, wie es von Elektroden in Berührung mit Elektrolyten gebildet wird, die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf Verkleinerung der Berührungsfläche beider Reaktionsteilnehmer. Es kommt für solche Systeme aber auch die Möglichkeit in Betracht, daß auch ohne solche Behinderung in der Berührung die Geschwindigkeit der Wechselwirkung beider Partner durch einen in der einen oder der anderen Phase gelöst auftretenden, als negativer Katalysator wirkenden, Fremdkörper vermindert wird. Das Auftreten von Fremdkörpern in der Oberfläche von Anoden zunächst der Eisenmetalle müssen wir folgern, seitdem wir wissen, wie bebeträchtliche Reaktionswiderstände an sich schon der freiwilligen Aussendung ihrer Ionen entgegenstehen, die, wenn diese Metalle als Anoden wirken, beträchtliche anodische Polarisation veranlassen können. Treten dadurch etwas stärker positive Potentiale an diesen Metallen auf, so wird, da sie sich auch mit den Anionen im angrenzenden Elektrolyten ins Gleichgewicht setzen müssen, an ihnen eine zwar sehr kleine, aber mit Zunahme des Anodenpotentials stetig wachsende Konzentration entladener Anionen entstehen. Sind letztere solche von Sauerstoffsäuren, so wird durch ihren Zerfall die Anode sich mit Sauerstoff beladen, und zwar in um so höherer Konzentration, je stärkere Polarisierung die Auflösung der Anode verlangt. Aehnliches wird am Platin und seinen Verwandten oder am Gold auftreten. Wenn wir auch hier nur erst vom Gold wissen, daß dem Lösungsvorgange an sich schon größere Reaktionswiderstände entgegenstehen, so ist Aehnliches für die Platinmetalle nur wahrscheinlich. Aber auch ohne dies bedingt der Charakter dieser Metalle als Edelmetalle — wenn man von solchen Elektrolyten absieht, in denen sie hochkomplex auftreten — für ihre anodische Auflösung ein sehr positives Potential, dem wieder Sauerstoffbeladungen entsprechen müssen. Wenn

[1]) Z. phys. Ch. **34**, 386 (1900).

[2]) Letzteres ist besonders eingehend dargetan worden von W. J. Mueller und J. Koenigsberger, Phys. Z. **5**, 413, 797 (1904); **6**, 847 (1905); **7**, 796 (1906); Z. Elektroch. **13**, 659 (1907); **15**, 742 (1909); vgl. dagegen P. Krassa, ebenda **15**, 490 u. 981 (1909).

[3]) F. Haber und F. Goldschmidt, Z. Elektroch. **12**, 49 (1906); E. Mueller und F. Spitzer, Z. anorg. Ch. **50**, 321 (1906); P. Krassa, Z. Elektroch. **15**, 490 (1909); vgl. auch C. W. Bennett und W. S. Burnham, Z. Elektroch. **22**, 377 (1916).

nun solche am Platin auftreten, so gehen auch, wie wir früher bei Erörterung des elektromotorischen Verhaltens oder der anodischen Entwicklung von Sauerstoff an diesem Metalle sahen, gewisse Mengen Sauerstoff, wahrscheinlich in Gestalt von instabilen Primäroxyden, in das Metall über, die mit den äußeren Sauerstoffbeladungen ins Gleichgewicht treten, und darum je nach Umständen in ihrer Konzentration wechseln.

Aehnliche Beladbarkeit mit Primäroxyden haben wir früher schon (S. 227) auch für Eisen und Nickel aus dem Umstande gefolgert, daß diese Metalle unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln sehr wechselnde, stetig veränderliche Potentiale annehmen. Man darf sich daher vorstellen, daß auch in den Oberflächen von Anoden aus Eisen oder Nickel unter dem Einfluß äußerer Sauerstoffbeladungen gewisse Mengen davon, in Gestalt instabiler Primäroxyde, gelöst werden.

Oben (S. 227) haben wir schon die Annahme gemacht, daß die in solcher Gestalt von den Metallen aufgenommenen Sauerstoffmengen einen negativen Katalysator bilden, welcher in dem Maße, wie seine Konzentration steigt, die der Auflösung des Anodenmetalles entgegenstehenden Widerstände immer weiter vermehrt. Dadurch wird schließlich die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges so vermindert, daß sie der angelegten Stromdichte nicht mehr entspricht, und ein anderer, ein höheres Anodenpotential erfordernder Vorgang zu Hilfe kommt und in mehr oder weniger weitem Umfange an seine Stelle tritt, die Anode also als passiv, und zwar chemisch passiv, sich kennzeichnet.

Die Ansicht, daß Sauerstoffbeladungen die Passivitätserscheinungen an Eisen, Nickel, Chrom und ähnlichen Metallen verursachen, ist zuerst von MUTHMANN und FRAUNBERGER [1]) sowie von FREDENHAGEN [1]) entwickelt worden und findet immer mehr Anerkennung [2]). Sie gestattet uns auch, dieses Erscheinungsgebiet mit mehreren anderen zu verknüpfen, und vom gleichen Gesichtspunkte aus zu betrachten [3]). Denn sie stellt die chemische Passivität an der Anode der Tatsache an die Seite, die wir bei der kathodischen Abscheidung, und zwar auch vornehmlich der Eisenmetalle, fanden, daß in das Kathodenmetall eingehende Fremdstoffe dessen Abscheidung so verzögern können, daß ein schwerer verlaufender Kathodenvorgang eintreten muß (S. 375). Auf der anderen Seite haben wir

[1]) A. a. O. — Eine andere Auffassung, die in einer Aenderung des Elektronengehalts und dem damit zusammenhängenden Vorhandensein von Metallatomen wechselnder Wertigkeit in den chemisch passiven Metallen, also jedenfalls auch in und nicht außen an der Anode, die Ursache von deren Verhalten erblickt, ist von F. KRUEGER und A. FINKELSTEIN, Z. phys. Ch. **39**, 107 (1902) und von W. J. MUELLER, Z. Elektroch. **10**, 832 (1904) aufgestellt und neuerdings von A. SMITS und A. H. W. ATEN (Z. phys. Ch. **88**, 743 [1914], ebenda **90**, 723 [1915]) weiter entwickelt worden. Sie nehmen an, daß im metallischen Eisen elektrisch ungeladenen Eisenatome mit elektrisch zweifach und dreifach geladenen Eisenatomen, also mit Ferro- und Ferriionen, im Gleichgewicht stehen. Durch anodische Polarisierung bzw. durch Oxydationsmittel wird dieses Gleichgewicht zugunsten der Ferriionen, durch kathodische Polarisierung bzw. durch Reduktionsmittel zugunsten der Ferroionen und dadurch das Potential dort auf edlere, hier auf unedlere Werte verschoben, dort der passive, hier der aktive Zustand (wie er z. B. im Elektrolyteisen vorliegt) erzeugt. Dadurch, daß diese Verschiebungen sich nur träge wieder auf das Gleichgewicht einstellen, können beide Zustände über gewisse Zeiten auch nach Beseitigung der störenden Ursachen erhalten bleiben. Nach dieser Auffassung beruht die Passivität nicht auf verzögerter Einstellung des Gleichgewichts zwischen Metallatom und dem in der Lösung bestehenden Metallion, sondern zwischen jenem und dem im Metall auftretenden Ionen, also nicht auf einer Verminderung der Geschwindigkeit, mit der sich der Lösungsdruck betätigt, sondern in einer Verminderung des Lösungsdruckes selbst. Die an den passivierteren Metallen beobachteten Erscheinungen lassen sich hiernach erklären, kaum aber die ihnen parallelen der Halogenentladung am Platin (vgl. Kap. 14, A. 1). Sie dürfte auch zurzeit der experimentellen Prüfung schwer zugänglich sein, und es erscheint fraglich, wie weit sie mit der neueren Atomlehre vereinbar ist.

[2]) Die Sauerstoffbeladungstheorie ist in der hier dargelegten Form und Begründung wohl zuerst von E. P. SCHOCH, Jour. Phys. Chem. **14**, 719 (1910) ausgesprochen worden. Vgl. auch F. FOERSTER, Z. Elektroch. **17**, 888 u. 889 (1911); **22**, 96 (1916) und F. FLADE, Z. phys. Ch. **76**, 557 (1911); **88**, 569 (1914).

[3]) G. GRUBE, Trans. Farad. Soc. **1914**, 12.

schon oben bei der Besprechung der anodischen Sauerstoffentwicklung gesehen, daß diese sich am Platin durch die in der Elektrode auftretenden Sauerstoffbeladungen selbst verzögert. Ganz ähnlich werden wir für die Entladung der Halogenionen später erfahren, daß sie durch kleine Sauerstoffbeladungen an einer Platinanode starke Verzögerungen erfährt, welche sich auch zeitlich ganz ähnlich herausbilden und wieder verschwinden, wie die Passivität des Nickels und Eisens in schwefelsaurer oder des Goldes in salzsaurer Lösung. Zusammengehalten mit unserer Annahme über die Ursache der Passivität würden diese Beobachtungen besagen, daß überhaupt an solchen Metallen, welche Sauerstoff oberflächlich (in Gestalt von Primäroxyden) zu lösen vermögen, durch diese Sauerstoffbeladungen der Uebertritt negativer Elektronen vom Elektrolyten auf die Anode Verzögerungen erleiden kann. Wenngleich eine nähere Begründung hiervon heute noch nicht möglich ist, so erscheint durch die Möglichkeit solcher Zusammenfassung unsere Auffassung nicht unzweckmäßig; dies läßt wohl auch über ihren unleugbar zurzeit noch recht hypothetischen Charakter hinwegsehen.

Die bei anodischer Polarisierung in der Oberfläche passivierbarer Metalle sich lösenden Primäroxyde haben wir als instabil angenommen; sie werden sich also dauernd mit gewisser Geschwindigkeit immer wieder zersetzen. Die jeweils in einer Metalloberfläche sich einstellende, deren anodische Polarisation bedingende Konzentration an Primäroxyd wird also die Resultierende sein aus der Geschwindigkeit, mit der es erzeugt wird, und der, mit der es sich wieder zersetzt. Erstere hängt vor allem vom angelegten Potential und von der Stromdichte ab; dazu kommt, wie wir aus der Besprechung der anodischen Sauerstoffentwicklung am Platin wissen (S. 339), daß wahrscheinlich auch kleine Mengen der stabilen Zersetzungsprodukte im Metalle gelöst bleiben und der Aufnahme neuen Primäroxydes entgegenwirken können. Die Geschwindigkeit der Zersetzung der Primäroxyde, als die eines rein chemischen Vorganges, hängt von dessen Konzentration und von der Temperatur, daneben aber auch sicherlich von mancherlei anderen, schwer kontrollierbaren Einflüssen ab. Die für gegebene Bedingungen schließlich verbleibende Konzentration des Primäroxydes, d. h. also *der Grad der durch die Sauerstoffbeladungen hervorgebrachten Reaktionshemmungen wird somit wieder* (S. 228) *durch einen stationären Zustand bestimmt*. Da in diesem mindestens einer der mitwirkenden Vorgänge in seiner Geschwindigkeit sehr mannigfach beeinflußt ist, kann er, wie es die Beobachtungen lehren, ein meist nur unvollkommen reproduzierbarer sein. Vermindert sich durch Herabgehen der Stromdichte die Geschwindigkeit der Erzeugung des Primäroxydes, so kann sich die entsprechende Neukonzentration der Sauerstoffbeladung nicht sofort einstellen, da die Zersetzung der von der voraufgehenden größeren Stromdichte herstammenden Beladungen immer eine gewisse Zeit erfordert; eine einmal erlangte Passivität, ja schon eine durch die Sauerstoffbeladungen bewirkte, erhöhte Verzögerung des anodischen Lösungsvorganges, muß daher eine Zeitlang nachwirken, auch wenn man die Arbeitsbedingungen verläßt, unter denen sie eintrat. Hört durch Stromunterbrechung die Nachlieferung des Primäroxydes auf, so bestimmt die Geschwindigkeit, mit der es sich zersetzt, Weg und Zeit der Rückkehr des Metalles in den aktiven Zustand. Daß in allen diesen Vorgängen je nach der Art der lösenden Metalle und von deren Primäroxyden sehr mannigfache Unterschiede im zeitlichen Verlaufe der Annahme und Wiederaufgabe des passiven Zustandes, wie auch in diesem selbst bestehen müssen, liegt auf der Hand. Ebenso versteht es sich von selbst, daß der von anodisch erzeugten Sauerstoffbeladungen veranlaßte passive Zustand seinem Wesen nach der gleiche ist wie der von irgendwelchen chemischen Oxydationsmitteln hervorgerufene; den wechselnden passivierenden Ursachen entsprechen nur verschieden hohe Konzentrationen der Primäroxyde.

Auch vom Standpunkt der Oxydhauttheorie ist der passive Zustand als ein

stationärer anzusehen. Wie oben schon bemerkt (S. 417), hat man sich Deckschichten, ob amorph oder kristallin, in einem fortwährenden und allmählich sich vollziehenden Wechsel hinsichtlich ihrer Oberflächenentwicklung, also ihrer Dicke und Porosität, zu denken. Da die Oberfläche der Deckschichtenbildner mit der Zeit kleiner zu werden strebt, müßte auch hier ein Zusammenwirken von Verbrauchs- und Nachbildungsgeschwindigkeit für die Aufrechterhaltung des passiven Zustandes bestimmend sein. Hierzu kommt noch ein weiteres, in gleichem Sinne wirksames Moment. Da wir aus den Erscheinungen bei der anodischen Sauerstoffentwicklung wissen, daß stabile Hydroxyde bei anodischer Polarisierung instabile höhere Oxyde geben und mit ihnen homogene Systeme bilden, in denen sich bei Stromdurchgang Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit der instabilen Oxyde die Wage halten, so müssen auch in passivierenden Oxydschichten die dem Anodenpotential entsprechenden Konzentrationen von Primäroxyden auftreten; ihre Entstehung oder ihr freiwilliger Zerfall wird auch das Hervortreten oder Wiederverschwinden des passiven Zustandes begleiten.

Man erkennt, wie nahe sich im Grunde beide Auffassungen stehen: nach der einen bewirkt die Reaktionsträgheit des Anodenmetalles die Steigerung des Anodenpotentials und damit eine Aufnahme von Primäroxyden in die Metalloberfläche als hauptsächliche Ursache der Passivität, nach der anderen die durch Oxyddeckschichten veranlaßte Potentialsteigerung und Passivierung die Entstehung vermutlich der gleichen Primäroxyde in dieser Oxydschicht; als Vermittler der anodischen Sauerstoffentwicklung (S. 335) sind sie in beiden Fällen zu denken.

Die hier gegebene allgemeine Darlegung der auf der Annahme von Sauerstoffbeladungen der Anodenmetalle fußenden Theorie der Passivität sei am Beispiel des Verhaltens einer Nickelanode in verdünnter Schwefelsäure noch etwas näher erläutert. Ist das Nickel durch anfängliche Wechselwirkung mit der Schwefelsäure und durch den dabei freiwerdenden Wasserstoff von oberflächlichen Sauerstoffbeladungen befreit, so befindet es sich im aktiven Zustande und sendet bei nunmehr mit kleiner Spannung beginnender anodischer Polarisierung zunächst der Stromstärke gemäß $Ni^{\cdot\cdot}$ in die Lösung. Die durch die geringe Geschwindigkeit dieses Vorganges bedingte Polarisation führt zu — wenn auch sehr kleinen — Sauerstoffbeladungen, die den Vorgang weiter verlangsamen, die Polarisation zumal bei vermehrter Stromdichte weiter steigern usf., bis schließlich die Aussendung von $Ni^{\cdot\cdot}$ der Stromstärke nicht mehr genügen kann, so daß erheblich vermehrte Sauerstoffentladung jetzt zu Hilfe kommen und unter nunmehr sehr rasch sich vollziehendem Potentialanstieg die Stromstärke immer mehr fallen muß, so lange die polarisierende Spannung zur Entwicklung freien Sauerstoffes noch nicht ausreicht. Hält man in dem jetzt eingetretenen Zustand das Potential konstant, so findet in der Anodenoberfläche eine fortwährende Zersetzung des anfänglich entstandenen Primäroxydes in stabiles Oxyd statt, das mit gewisser Geschwindigkeit von der Schwefelsäure gelöst wird, während auch sehr kleine Anteile von ihm in der Elektrodenoberfläche gelöst bleiben[1]) und hier das zur Aufnahme nachgebildeten Primäroxydes verfügbare Volumen verkleinern. Dadurch darf, um dieses auf der dem Potential entsprechenden Konzentration zu halten, seine Nachbildungsgeschwindigkeit sinken, d. h. die Stromstärke herabgehen, bis die Oberfläche mit stabilem Nickeloxyd etwa gesättigt ist, und nunmehr

---

[1]) Die Annahme, daß Metalle ihre eigenen Oxyde lösen können, darf sich auf mannigfache Beobachtungen stützen; insbesondere besitzen Vanadium (O. Ruff und W. Martin, Z. angew. Ch. **25**, 49 [1912]), Titan, anscheinend auch Niob und Tantal, ein sehr beträchtliches Lösungsvermögen für ihre Oxyde; die Lösungen zeigen äußerlich völlig metallische Eigenschaften. G. Tammann (Z. anorg. Ch. **107**, 104 [1919]) hat die Ansicht ausgesprochen, daß Sauerstoffatome in das Kristallgitter des Eisens sich einlagern und dadurch ähnlich wie Goldatome in den Kristallen des Kupfers oder Silbers die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Metall ausschließen können. Es hindert wohl nichts, Aehnliches für Primäroxyde anzunehmen.

Nachbildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit des Primäroxydes etwa konstant geworden sind. Verringert man jetzt das Potential, so ist angesichts der erreichten Sauerstoffbeladung die Aussendung von $Ni^{\cdot\cdot}$ immer noch äußerst träge, die Stromstärke also weit kleiner als für das gleiche Potential bei aufsteigender Polarisierung. Dies ändert sich allmählich auf den früheren Zustand hin, freilich nur langsam, da der Strom ja immer noch Sauerstoff nachliefert. Erst, wenn dieser unterbrochen ist, verschwindet die Beladung rascher, zumal damit das Nickel wieder eine größere Reaktionsgeschwindigkeit mit der Säure erlangt, und dann der naszierende Wasserstoff an der Beseitigung der Sauerstoffbeladungen mitarbeitet, jetzt also in kurzer Zeit den aktiven Zustand wiederherstellen hilft. Will man nach Eintritt des passiven Zustandes die Stromstärke aufrecht erhalten, so muß das Potential der Nickelanode so weit gesteigert werden, daß diese fast ganz der Sauerstoffentwicklung dienen kann, bzw. an einem anderen passivierbaren Metall irgendeinem anderen genügend rasch verlaufenden Vorgange höheren Potentials, wie am Chrom der Chromsäurebildung. Dieser Gang der Erscheinungen wird, wenn man ein durch Luftsauerstoff schon mit etwas Oxyd beladenes Nickel anwendet, oder wenn man längere Zeit bei niederem Potential die Sauerstoffbeladung der Anode sich anreichern läßt, insofern eine kleine Aenderung erfahren, als die Stromdichte, bei der der Umschwung zur Passivität einsetzt, kleiner ist, als wenn man eine von vornherein aktive Elektrode benutzt oder rasch mit der polarisierenden Spannung in die Höhe geht. Das alles entspricht den oben für den Passivierungsvorgang am Nickel mitgeteilten Erfahrungen.

Die weitere Verfolgung unserer Theorie verlangt nun, daß alle Momente, welche die Sauerstoffbeladung niedrig halten, dem Eintritt der Passivität hinderlich sind.

Mit steigender Temperatur vermindern sich, wie wir wissen, die Reaktionswiderstände, die der anodischen Auflösung passivierbarer Metalle entgegenstehen, und erhöht sich die Zersetzungsgeschwindigkeit der Primäroxyde, muß also, der Erfahrung gemäß, die Neigung zur Annahme des passiven Zustandes zurückgehen.

Werden Lösungen von Halogensalzen an passivierbaren Metallen elektrolysiert, so werden auch Halogenbeladungen sich mit dem Anodenpotential ins Gleichgewicht setzen müssen, und es ist sehr wohl denkbar, daß diese dem Eindringen des Sauerstoffs in die Elektrodenoberfläche entgegenwirken. So könnte es zu deuten sein, daß Nickelanoden wenigstens in stärkeren Chloridlösungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht passiv werden, obschon auch hier eine zeitliche Zunahme der Polarisation für die gleiche Stromdichte bemerkbar ist, und daß die Passivierung von Nickel oder Eisen in Alkalilauge wie in Schwefelsäure durch Cl' erschwert oder verhindert wird.

Die Anionen der Sauerstoffsäuren werden je nach der Leichtigkeit, mit der sie Sauerstoff abgeben, verschieden leicht polarisierend wirken. Da im Sinne der NERNSTschen Formel

$$\varepsilon_0 = + \frac{0{,}0002}{2} T \log \frac{k C_O}{(c_{OH'})^2}$$

in saurer Lösung einem gegebenen Potential eine weit kleinere Sauerstoffbeladung entspricht als in alkalischer, so folgt — den Tatsachen entsprechend —, daß dort die Passivität ziemlich schwer, hier besonders leicht eintritt.

Hierzu kommt, daß Wasserstoffbeladungen, wie wir es früher schon bei Besprechung der Ruhepotentiale der Eisenmetalle kennen lernten, positive Katalysatoren für die Erlangung des aktiven Zustandes sind, also dem Eintreten des passiven Zustandes entgegenwirken müssen [1]). An einer Elektrode aus einem in

[1]) F. FOERSTER, Abhdlg. d. Buns.-Ges. 2 (1909); vgl. hierzu auch E. GRAVE, Z. phys. Ch. 77, 513 (1911); F. FLADE und H. KOCH, Z. Elektroch. 18, 335 (1912); W. RATHERT, Z. phys. Ch.

Säuren leichtlöslichen Metalle, wie an Eisen, können nun auch bei anodischer Polarisierung in verdünnter Säure einzelne Stellen, an denen besonders kleine Stromdichten herrschen, sich von selbst unter Wasserstoffentwicklung lösen und sich mit Wasserstoff beladen, und zwar um so leichter, je größer eine gesteigerte $H^{\cdot}$-Konzentration die Geschwindigkeit dieser Einwirkung werden läßt. Dicht an einer aktiven Anode vermindert sich bei Stromdurchgang durch Auswandern von $H^{\cdot}$ die Acidität, nach Eintritt der Passivität und der Stromstärkeverminderung aber steigt sie wieder an durch den Anodenvorgang und das Zurückdiffundieren der $H^{\cdot}$. Dadurch kann eine in einer Säurelösung auf den passiven Zustand eben gebrachte Anode nach gewisser Zeit von selbst wieder aktiv werden, um alsbald, ebenso wie zuvor, sich wieder zu passivieren usf. So bilden sich die oben erwähnten periodischen Schwankungen zwischen beiden Zuständen heraus. Da sie nur am Eisen auftreten, auch an Chrom[1]) und Nickel sich nur zeigen, wenn diese eisenhaltig sind, so dürfte das leichte Eintreten einer Wasserstoffbeladung an diesem Metalle der Hauptgrund sein für das Auftreten der periodischen Erscheinungen. Auch die oben erwähnte, unter anderen Gesichtspunkten freilich auch als Stütze der Oxydhauttheorie angesehene Tatsache, daß Eisenanoden selbst gegenüber Alkalilauge dann schwer passivierbar sind, wenn sie sich mit dieser freiwillig unter Wasserstoffentwicklung umsetzen können, kann hiernach im Sinne unserer Theorie gedeutet werden.

Dem Wasserstoff reihen sich in seiner aktivierenden Wirkung mannigfache reduzierende Stoffe an; Eisen ist in Ferrosulfatlösung nicht, in Natriumsulfatlösung aber doch passivierbar; Nickel wird bei Gegenwart von Harnstoff schwerer passiv als ohne diesen.

Auch das durch seine offenbar besonders große Aufnahmefähigkeit für instabile Oxyde und darum durch seine starke Neigung zur Erlangung und Aufrechterhaltung des passiven Zustandes ausgezeichnete Platin, erfährt, wie wir sahen, sowohl durch vorübergehende kathodische Wasserstoffentwicklung (wie sie bei Behandlung mit Wechselstrom eintritt), wie durch Berührung mit Reduktionsmitteln eine beträchtliche Steigerung seiner Lösungsgeschwindigkeit. Auch die Stoffe, welche seine anodische Löslichkeit etwas steigern, wie freies Ammoniak oder Cyankali, sind solche, welche durch anodischen Sauerstoff oxydiert werden. In besonderem Maße fördernd auf die Löslichkeit des Platins wirken wieder die Halogenionen, und zwar, wie wir sahen, um so stärker, je mehr durch vermehrte $H^{\cdot}$-Konzentration und verminderte Stromdichte die Sauerstoffbeladung der Platinanoden geschwächt ist. Aber selbst starke Salzsäure kann zumal bei höherer Stromdichte die gewiß äußerst kleinen Beträge an Sauerstoff liefern, die jedenfalls an dichten Platinoberflächen genügen, um die bei gewöhnlicher Temperatur an sich schon große Trägheit des Platins in der Aussendung von Ionen so weit zu beeinträchtigen, daß die Entladung der Chlorionen der leichtere Vorgang wird; Temperatursteigerung aber wirkt wieder auf Abschwächung dieser passivierenden Einflüsse hin. Die geringe Menge Sauerstoff, die auch in starker, neutraler Chloridlösung die Chlorentladung stets begleitet, genügt andererseits, um auch platiniertes Platin in solchem Elektrolyten praktisch unlöslich zu machen.

Aehnliche Momente liegen an Goldanoden in Chloridlösung vor. Da in der wässerigen Lösung seines Chlorids $AuCl_3$ im wesentlichen die Säure H_2AuCl_3O

86, 567 (1914). — Die Auffassung, daß schon Mangel an Wasserstoffbeladung für das Zustandekommen des passiven Zustandes genügt, ist nicht erschöpfend; sie wird durch die von Fr. Flade und H. Koch (a. a. O.) sehr sorgfältig ermittelte Tatsache widerlegt, daß durch Glühen im Vakuum ganz vom Wasserstoff befreites Eisen seine Aktivität nicht einbüßt; da ferner H-Beladung, wie wir oben sahen, den Vorgang der Entladung der $Fe^{\cdot\cdot}$ verzögert, kann sie den entgegengesetzten nicht beschleunigen (Z. Elektroch. **22**, 96 [1916]).

[1]) Vgl. W. Ostwald, Z. phys. Ch. **35**, 33 u. **204** (1900), sowie A. Adler, ebenda **80**, 406 (1912).

vorliegt, und deren Anion unter Sauerstoffentwicklung entladen wird[1]), und da auch die Lösung $HAuCl_4$ sicherlich in dem Gleichgewicht $HAuCl_4 \rightleftarrows HCl + AuCl_3$ gewisse Mengen des Trichlorids enthält, so ist auch im letzteren Falle ein Ueberschuß von Salzsäure erforderlich, um, zumal bei höherer Stromdichte, die Sauerstoffbeladung der Anode hinreichend zu beschränken. Sind aber die hiernach auf eine stärkere Sauerstoffbeladung hinwirkenden Bedingungen, geringe HCl-Konzentration, hohe Stromdichte, vorhanden, so wird wieder — wie wir sahen, auch zeitlich ähnlich wie an Nickel oder Eisen — die nicht sehr große Geschwindigkeit in der Ionenaussendung des Goldes so weit herabgesetzt, daß die Chlorentladung der leichtere Vorgang wird; trotzdem auch sie hier durch die Sauerstoffbeladungen auf Potentiale bei + 1,7 bis 1,8 Volt verlegt ist. Gesteigerte Temperatur wirkt auch hier dem Auftreten der Passivität entgegen.

Eine große Anzahl von Tatsachen findet also ihre Deutung auf Grund unserer Annahme. Insofern auch in ihr der Mitwirkung von Oxydbeladungen gedacht ist, tritt sie, wie oben betont, der Oxydhauttheorie nahe, ohne daß damit natürlich die zwischen beiden bestehenden Unterschiede verschwinden. Es schließen sich auch beide Vorstellungen gar nicht etwa gegenseitig aus. Im Gegenteil: an passivierbaren Metallen im aktiven Zustande muß mechanische Passivität eintreten, wenn die ausgesandten Metallionen mit den Anionen des Elektrolyten schwer lösliche Verbindungen ergeben; die dann eintretende Potentialsteigerung wird dann an den vom Elektrolyten noch berührten Stellen der Anode auch chemische Passivität veranlassen. Eine ähnliche Uebereinanderlagerung beider Arten von Erscheinungen, nur in umgekehrter Reihenfolge, kann in den geeigneten Elektrolyten auch an chemisch passiven Elektroden eintreten, wenn diese noch mit kleiner Geschwindigkeit Metallionen bilden.

Beispiele hierfür zeigt das Eisen, das bei anodischer Polarisierung mit niedriger Stromdichte in Lösungen von Alkalisalzen sich aktiv verhält, aber, wenn deren Anionen schwer lösliche Eisensalze bilden, je nach deren Löslichkeit früher oder später mechanische Passivität annimmt. In Cyankalilösungen tritt diese sehr schnell und vollständig ein angesichts der hohen Schwerlöslichkeit der entstehenden komplexen Eisencyanide; in Bikarbonatlösungen aber bleiben Eisenanoden mit Rücksicht auf die größere Löslichkeit des Ferrobikarbonats und die entsprechende stärkere Porosität der Deckschicht ganz oder wenigstens teilweise löslich. Bei längerer Elektrolyse von Ammonoxalatlösungen mit Eisenanoden bilden diese glatt Ferroammoniumoxalat, bis durch Sättigung des Komplexbildners die Anode sich mit Ferrooxalat bedeckt und bei dem dadurch gesteigerten Anodenpotential Ferrioxalat entsteht. Umgekehrt kann auch eine in Alkalilauge chemisch passiv gewordene Eisenelektrode sich mit einer sichtbaren Schicht von Ferrihydroxyd bedecken (vgl. S. 424). Welchen großen Einfluß die mechanische Passivität auf das Verhalten massiver Eisenanoden in starker Natronlauge ausüben kann, und wie sie hier zwar den Lösungsvorgang beschränkt, aber ihm doch noch erlaubt, die höchste, in der starken Alkalilauge beständige Oxydationsstufe, die der Eisensäure zu bilden, wurde oben bei der Mitteilung des Tatsachenmaterials bereits erörtert.

Ein weiteres Beispiel liefern Goldanoden gegenüber Cyanalkalilösungen[2]). Da das Gold mit Cyanionen hoch komplexe Anionen wie $AuCy_2'$ bildet, ist es gegenüber solchen Lösungen unedlel genug, daß die bei Aussendung seiner Ionen stets entstehenden Reaktionswiderstände hier nicht leicht solche Potentiale erzeugen können, daß durch Sauerstoffbeladung diese Widerstände sehr stark vergrößert würden: Gold könnte also in Cyanalkalilösungen eine vollkommen lösliche Anode geben. Das ist aber auch bei kleiner Stromdichte, 0,002 Amp./qcm, nur in be-

[1]) W. Hittorf und H. Salkowsky, Z. phys. Ch. 28, 546 (1899).
[2]) A. Coehn und C. L. Jacobsen, Z. anorg. Ch. 55, 335 (1907).

grenzten Konzentrationsgebieten der genannten Elektrolyte der Fall; sie liegen bei Cyankali zwischen 1% *KCy* und sehr hohen Konzentrationen, bei Cyannatrium aber nur zwischen 1 und 2% *NaCy*. Unter und über diesen Grenzwerten ist die Goldanode nur mit sehr geringer Stromausbeute löslich. Der Grund liegt darin, daß bei zu kleiner Cyanidkonzentration das mit der genannten Stromdichte entstehende Aurocyanid sich nicht mit der gleichen Geschwindigkeit zum komplexen Anion lösen kann und eine Deckschicht auf der Anode bildet. Steigert man die Cyanidkonzentration, so bleibt diese Deckschicht aus, und die Anode geht glatt in Lösung, so lange bis das entstehende Komplexsalz seine Sättigung erreicht hat, und nun seinerseits eine Deckschicht bildet. Da das Natriumgoldcyanid ziemlich schwer löslich ist, und die Löslichkeit dieser Komplexsalze mit zunehmender Cyankonzentration abnimmt, tritt in Cyannatriumlösung diese neue Deckschicht sehr bald auf, nachdem die alte verschwunden ist, in Cyankalilösung aber zieht die weit größere Löslichkeit des Kaliumgoldcyanids diese Grenze viel weiter.

Auch der Fall, daß schon durch kleine Aenderungen im Elektrolyten am gleichen Metall bald chemische, bald mechanische Passivität auftritt, ist beobachtet, und zwar bei der anodischen Oxydation von Ferrocyaniden zu Ferricyaniden[1]. Er ist hier dadurch besonders interessant, daß der Uebergang beider Arten von Passivität, der ja an einen gewissen Löslichkeitsgrad der Anode gebunden ist, bei mehreren, und zwar verschieden passivierbaren Metallen hierbei zu beobachten ist, und ferner dadurch, daß die verschiedene Natur beider Passivitätsarten hier deutlich hervortritt. Das Eigenpotential einer Ferrocyan-Ferricyanidlösung liegt in der Nähe von + 0,5 Volt. Da eine anodische Polarisierung von etwa diesem Betrage nicht ausreicht, Gold oder Platin zu lösen, sind diese hier ganz unlösliche Anoden; an ihnen vollzieht sich nur die Oxydation $FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$. Dabei beladen sich diese Elektroden den Potentialen dieses Vorganges gemäß mit Sauerstoff, der wieder in ihrer Oberfläche wohl mit den entsprechenden kleinen Konzentrationen von Primäroxyden ins Gleichgewicht tritt. Die Polarisation an Platin oder Goldanoden ist bei diesem sehr schnell verlaufenden Oxydationsvorgange (s. u. Kap. 15, 2. α, β) eine sehr geringe, und zwar in neutraler wie in alkalischer Lösung. In ganz der gleichen Weise verläuft die Oxydation an Nickel-, Kobalt- oder Kupferanoden in alkalischer Lösung; die von der Ferricyanidlösung hier diesen Metallen erteilte Sauerstoffbeladung genügt (wohl zusammen mit der damit im Gleichgewicht stehenden Konzentration an Primäroxyd), um die genannten Elektroden völlig passiv zu machen. Benutzt man aber Kupfer-, Kobalt- oder Nickelanoden in der neutralen Lösung, so überziehen sie sich mit Deckschichten von Ferricyaniden und polarisieren sich ungleich stärker als im ersten Falle: Während am Nickel dort in einer 0,01-*n* alkalischen Lösung von $^1/_8$ Mol K_3FeCy_6 und $^3/_8$ Mol K_4FeCy_6 bei 18° und $D_A = 0{,}016$ Amp./qcm das Potential + 0,483 Volt beträgt, ist es in der neutralen und sonst gleichen Lösung für 0,015 Amp./qcm + 0,701 Volt. Dem Nickel ähnlich verhält sich in neutraler Lösung auch eine Eisenanode; in alkalischer Lösung bleibt aber diese noch beträchtlich polarisierbar, doch wird ihre Polarisation mit steigender Alkalität stetig geringer, ohne daß aber der ganz andersartige, steile Verlauf der Stromdichtepotentialkurven hier erreicht wurde, wie er für die Oxydation des Ferrocyanids stets an Platin und Gold, oder in alkalischer Lösung an Kobalt, Nickel und Kupfer hervortritt. In neutraler Lösung genügt offenbar die von Ferricyankalium einer Elektrode erteilte Sauerstoffbeladung noch nicht, um die genannten unedlen Metalle stark zu passivieren; sie bleiben dann erheblich löslich und müssen sich demgemäß mit Deckschichten ihrer schwerlöslichen Ferricyanide überziehen. In alkalischer

---

[1]) G. Grube, Z. Elektroch. **18**, 189 (1912).

Lösung muß aber diese Sauerstoffbeladung, wie oben (S. 434) bemerkt, weit größer sein. Sie genügt dann, um Nickel, Kobalt und Kupfer völlig passiv zu machen, während das Eisen zwar eine verminderte, aber doch immer noch merkliche Löslichkeit behält, unter der es sich in alkalischer Lösung mit Ferrihydroxyd bedeckt. Sind diese Deckschichten auch in stärker alkalischer Lösung nicht mehr dem bloßen Auge erkennbar, so darf man doch aus der stetigen Verschiebung der Lage der Stromdichtepotentialkurven beim Eisen schließen, daß sie hier immer noch, wenn auch in immer geringerer Dicke vorhanden sind. Sie bedingen also, der durch die Bedeckung der Elektroden hervorgerufenen Steigerung der Stromdichte gemäß, stets eine vermehrte Polarisierung. Da aber, wo diese ausbleibt, und der Verlauf der Stromdichtepotentialkurven fast unabhängig vom Elektrodenmaterial ist, kann dieses auch keine Deckschichten mehr aufweisen, da solche unzweifelhaft subjektive Besonderheiten bei den einzelnen Metallen bedingen würden. Die den Elektrodenmetallen erteilten Sauerstoffbeladungen aber sind von gleicher Art und Wirksamkeit, mögen sie auch mit verschiedenen Konzentrationen von Primäroxyden im Gleichgewicht sein; diese Sauerstoffbeladungen sind an allen jenen Elektroden bei dem hier noch wenig positiven Potential das auf Ferrocyanid wirkende gemeinsame Oxydationsmittel. Diese Erscheinungen zeigen, wie sehr die Unterscheidung zwischen chemischer und mechanischer Passivität in der Natur der Sache liegt, und wie am gleichen Metall unter wenig geänderten Umständen die eine in die andere Art übergehen kann.

Nachdem beide Arten von Passivität erkannt sind, wird man von Fall zu Fall zu entscheiden haben, welche vorliegt; die Erkennungsmittel hierfür ergeben sich aus den in den vorangehenden Abschnitten angeführten Beispielen.

Nicht unbeachtet bleiben darf es, daß die zur chemischen Passivität neigenden Metalle im periodischen System der Elemente nicht weit auseinander liegen. Der in dieser Hinsicht obenanstehenden Eisen-Platingruppe, von der freilich manche Glieder noch sehr der Untersuchung ermangeln, schließt sich einerseits die Gruppe Kupfer-Gold, andererseits die Chrom-Wolframgruppe an. Wie weit die dieser voraufgehenden Gruppen schwer schmelzbarer Metalle, die des Vanadiums, Titans und Skandiums hierher gehören, ist noch nicht sichergestellt. Keine Anlage zur chemischen Passivität aber zeigen, soweit sie untersucht sind, die leichter schmelzbaren 2-, 3-, 4- und 5-wertigen Metalle der Zink-, Gallium-, Germanium- und Arsengruppe, so häufig auch mechanische Passivität an ihnen beobachtet ist.

d) Auftreten sperrender Ueberzüge auf der Anode.

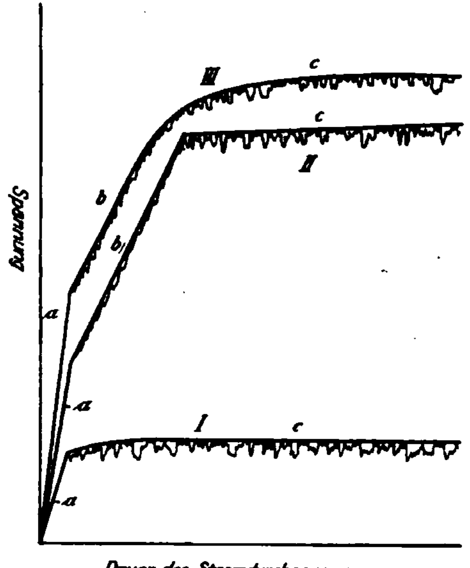
Die Deckschichten aus schwer löslichen Verbindungen, welche die mechanische Passivität veranlassen, durften wir als in solchem Grade porös ansehen, daß sie an der Anode keinen Spannungsaufwand von wesentlich anderer Größenordnung bedingen, als er auch ohne Deckschichten etwa an Sauerstoff entwickelnden Anoden als normal gelten kann. Es können nun aber unter Umständen Deckschichten auf Anoden sich bilden, deren Porosität so klein ist, daß sie der Undurchlässigkeit sich nähert. Dann treten besondere Erscheinungen auf, welche die sogenannte Sperrfähigkeit der Anoden bedingen, und Spannungen von Zehnern von Volt, aber auch von mehreren hundert, ja von etwa tausend Volt können dabei zwischen Anode und Elektrolyt sich einstellen. Deren Herausbildung geschieht auch hier wieder stets zeitlich fortschreitend.

Solche Erscheinungen sind zuerst von Buff[1]) an Anoden aus Aluminium in Schwefelsäure oder Sulfatlösungen beobachtet und später an diesem Metall viel-

[1]) Lieb. Ann. **102**, 269 (1857).

fach näher untersucht worden[1]). Aber erst die an der Physikalisch-technischen Reichsanstalt systematisch ausgeführten Versuche von GUENTHER SCHULZE[2]) haben in experimenteller wie theoretischer Hinsicht einen besseren Einblick in dies Gebiet ermöglicht. Sie haben auch gelehrt, daß, worauf schon frühere Untersuchungen an Magnesiumanoden[3]) hinwiesen, in wässeriger Lösung die Sperrfähigkeit auch an anderen Metallen als an Aluminium auftritt: außer an Magnesium, an Tantal und Niob, ferner auch an Antimon, Wismut, Zink und Kadmium.

Von diesen bekundet das Tantal in allen bisher untersuchten Elektrolyten, außer in Fluorwasserstoffsäurelösungen, Sperrfähigkeit und ist ausgezeichnet dadurch, daß diese an ihm in besonders einfacher und übersichtlicher Art sich zeigt. Legt man an eine aus einem Tantaldraht bestehende Anode etwa in verdünnter Säure oder Alkalilösung eine konstant gehaltene Stromdichte von einigen Milliampere auf 1 qcm an, so beobachtet man, daß die Spannung zunächst in kurzer Zeit auf bedeutende Beträge ansteigt, wie es Abschnitt a der schematischen Kurven in Figur 102 zeigt. An einem bestimmten, von den Arbeitsbedingungen abhängigen Punkte wird der Anstieg der Spannung etwas langsamer (Abschnitt b), zugleich zeigen sich kleine unregelmäßige Schwankungen, und um die Anode herum erscheint ein fahles Leuchten, das anfangs nur dem ausgeruhten Auge im Dunkeln, von etwa 100 Volt an aber auch dem nichtausgeruhten Auge wahrnehmbar ist und mit weiter steigender Spannung immer heller, schließlich auch im Tageslicht sichtbar wird, während an einzelnen Punkten der Anode, bald hier, bald da, feine Strahlen von Gasblasen hervorbrechen. Endlich kommt ein Punkt, von dem an dieses aus zahllosen Fünkchen bestehende Leuchten der ganzen Anode aufhört und dafür an einzelnen Stellen derselben kräftige, helle Funken unter knirschendem Geräusch und vermehrten Schwankungen der Spannung hervorbrechen. Ist dies geschehen, so steigt der Höchstbetrag dieser Schwankungen der Spannung nicht mehr an (Abschnitt c). Der Uebergang des zweiten zum dritten Zustande kann plötzlich erfolgen mit scharfem Knick in der Zeitspannungskurve (Kurve II) oder allmählich (Kurve III). Im letzteren Falle beobachtet man immer mehr einzelne helle Funken auf dem immer schwächer leuchtenden Grunde, bis jene allein den Stromdurchgang vermitteln, und die Höchstspannung, die Funkenspannung, erreicht ist. Deren Betrag ist ein nach den Umständen wechselnder, für gegebene Bedingungen konstanter; auch die Länge der Zwischenstrecke *b* kann verschieden, bei kleiner Höchstspannung nur ganz kurz sein (Kurve I).



Figur 102.

Von der Stromdichte und der Temperatur sind am Tantal die Höchstwerte

[1]) Vgl. z. B. K. NORDEN, Z. Elektroch. **6**, 159, 188 (1899) und F. FISCHER, Z. phys. Ch. **48**, 177 (1904); in beiden Arbeiten finden sich eingehende Literaturverzeichnisse, ebenso bei M. ROLOFF und E. SIEDE, Z. Elektroch. **12**, 670 (1906).

[2]) Ann. Phys. [4] **21**, 929 (1906); **22**, 543, **23**, 226, **24**, 43 (1907); **25**, 775, **26**, 372 (1908); **28**, 787 (1909); **34**, 657 (1911); **41**, 593 (1913); **44**, 1106 (1914); Z. Elektroch. **20**, 289, 307, 592 (1914).

[3]) B. BABOROVSKY, Z. Elektroch. **11**, 474 (1905); W. KISTIAKOWSKY, ebenda **14**, 113 1908).

der Spannung im wesentlichen unabhängig. Deren Aenderungen beeinflussen nur die Zeit, in der die Funkenspannung erreicht wird; erhöhte Temperatur verlängert, gesteigerte Stromdichte verkürzt sie. Bei sehr kleiner Stromdichte, ganz geringen Bruchteilen von 0,001 Amp./qcm, wird nicht die Höchstspannung, sondern ein unter ihr liegender, mit abnehmender Stromdichte sinkender Wert erreicht.

Stark abhängig aber ist die Funkenspannung von der Art und der Konzentration des Elektrolyten. In letzterer Hinsicht ist sie lediglich bestimmt durch die Konzentration der freien Ionen und steigt stark an, wenn diese sinkt. In welchem Maße dies der Fall ist, zeigen folgende, bei 0° und 0,002 Amp./qcm an einer Tantalanode beobachteten Werte:

Art des Elektrolyten	Funkenspannung in Volt bei der Ionenkonzentration			
	0,005-*n*	0,05-*n*	0,5-*n*	1,0-*n*
$NaOH$	840	446	195	100
$NaNO_3$	—	475	230	210
$KC_2H_3O_2$	—	495	265	220

In hochverdünnter Kaliumkarbonatlösung sind bis 1000 Volt an Tantalanoden beobachtet worden.

Die verschiedenen Elektrolyte wirken wesentlich durch die Konzentration und die Art ihrer freien Anionen bestimmend auf die Höchstspannung; vom freien Kation ist diese unabhängig. Metallfreie Anionen, wie die der Säuren des *S*, *N*, *C*, *P*, *B*, geben in äquivalenter Lösung ähnlich hohe, z. B. an Tantal in 0,005-*n*-Lösungen zwischen 440 und 560 Volt liegende, Werte. Metallhaltige, komplexe Anionen, aber, wie $PtCl_6''$, MnO_4', CrO_4'', SnO_3'', $Cr(C_2O_4)_3'''$, $FeCy_6'''$, $NiCy_4''$ usf., geben aber viel niedrigere, meist zwischen 20 und 100 Volt gelegene Höchstspannungen, für deren Betrag wesentlich das Metall des Anions maßgebend ist.

Verglichen mit den am Tantal gefundenen Werten der Höchstspannung sind die am Niob unter gleichen Bedingungen sehr ähnlich. Am Aluminium, Antimon und Wismut aber erscheinen die Beziehungen zu den Tantalwerten auf den ersten Blick sehr unregelmäßig. Der zeitliche Anstieg ist hier erheblich langsamer als am Tantal; er führt bald zu etwa gleichen, bald aber auch zu weit niedrigeren Höchstspannungen als an diesem Metall. Ersteres tritt am häufigsten beim Aluminium ein in den Lösungen der komplexen Cyanide von Zink, Nickel, Eisen und Kobalt, der Arseniate, Wolframate und Molybdate, annähernd auch in den Lösungen der Borate, Citrate und sauren Karbonate. Dagegen geben hier die gesättigten Karbonate, Phosphate, Acetate und Sulfate weit geringere Höchstspannungen als am Tantal, und Nitrate, Halogenide und Hydroxyde geben keine Sperrwirkung an Aluminium. Seltener findet sich die Gleichheit beim Wismut, z. B. in K_2PtCy_4, K_3FeCy_6, K_2CrO_4, Na_2WO_4, nicht aber in Na_2CO_3, $KMnO_4$, und bei Antimon wurde sie nur für K_2PtCy_4 und K_2NiCy_4 beobachtet. Immerhin aber zeigen die beiden letzteren Metalle in verdünnten Lösungen von KOH, NH_3, HCl, Antimon auch in hochverdünnten KCl-Lösungen, sehr bedeutende, 600 bis 700 Volt erreichende Sperrwirkungen, die aber hinter den entsprechenden am Tantal beträchtlich zurückbleiben.

Die hohe und verhältnismäßig wenig schwankende Lage der Funkenspannungen am Tantal und Niob hängt sehr wahrscheinlich damit zusammen, daß diese Metalle bzw. ihre Oxyde in verdünnten Säuren wie Alkalien so gut wie unlöslich sind. Andererseits scheinen die Fälle, in denen die Funkenspannungen an einem Metalle für einen gegebenen Elektrolyten erheblich niedriger als am Tantal liegen, stets solche zu sein, bei denen der Elektrolyt auf das Anoden-

metall bzw. sein Oxyd lösend zu wirken vermag. Beim Aluminium zeigt sich daher die Abweichung der Funkenspannung von den Tantalwerten gerade für die verdünnten Alkalien und Säuren, und für solche Salze, die durch den anodischen Vorgang freie, das Metall leicht angreifende Säuren geben, oder deren Lösungen infolge hydrolytischer Spaltung in erheblicherem Grade die $Al(OH)_3$ lösenden OH' enthalten; zugleich zeigt sich bei ihnen, soweit dies untersucht ist, daß in der Tat Aluminium bei anodischer Polarisierung in den Elektrolyten übergeht. Andererseits zeigt sich bei neutralen und nichtlösenden Elektrolyten Uebereinstimmung der Höchstspannungen für beide Metalle. Aehnlich liegt es wohl für Wismut und Antimon.

Man hat daher zwischen der wahren, d. h. der am Tantal entsprechenden, und der scheinbaren Höchstspannung zu unterscheiden, welche je nach Art und Grad der störenden Umstände wechselnde Abstände von jener aufweist. Nur wo erstere sich einstellt, treten die Gesetze der Erscheinung klar hervor.

Die lösende Wirkung der Elektrolyte auf die in der Schutzhaut der Anode auftretenden Oxyde bzw. basischen Salze ist um so größer, je höher die Temperatur ist. Deshalb vermindert deren Steigerung dort und auch nur dort, wo eine lösende Wirkung merklich hervortritt, die Sperrwirkung, z. B. die des Aluminiums in verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure, und zwar so, daß sie dann in der Siedehitze ganz oder fast ganz verschwindet. Da ferner die Sperrwirkung schon ihrerseits die Temperatur an der Anode erhöht, so folgt — in Uebereinstimmung mit den beobachteten Tatsachen —, daß die scheinbare Höchstspannung hinter der wahren um so weiter zurückbleiben wird, je höher diese ist, und je stärker lösend zugleich der Elektrolyt auf das Anodenmetall einwirken kann.

An Magnesium, Zink und Kadmium treten Sperrwirkungen nur ausnahmsweise in wenigen Elektrolyten auf und auch in diesen manchmal nur innerhalb begrenzter Konzentrationsgebiete. Magnesiumanoden zeigen die Erscheinung besonders in starker Kaliumkarbonatlösung oder in mit Ammoniak versetzter Natriumphosphatlösung; es tritt dabei aber eine große Temperaturempfindlichkeit an den Tag. An Zinkanoden kann in 0,5prozentiger K_2CO_3-Lösung eine Spannung von 280 Volt bei 0,003 Amp./qcm beobachtet werden, jedoch unterbleibt hier ganz das Funkenspiel; erst von 10 prozentiger K_2CO_3-Lösung an aufwärts tritt dieses und damit das normale Gepräge einer Sperrwirkung ein. Zugleich zeigt sich auf dem Zink nur eine dünne, festhaftende Haut und bleibt der Elektrolyt klar, während in der verdünnteren Lösung von der Anode aus dauernd Niederschläge in den Elektrolyten gelangen. An Kadmiumanoden beginnt schon von 1 prozentiger K_2CO_3-Lösung an aufwärts normale Sperrwirkung.

Es genügen also hohen Spannungsverlust bedingende anodische Deckschichten an sich noch nicht ohne weiteres, um Sperrfähigkeit zu veranlassen. Silberanoden in Bromwasserstoffsäure oder Kupferanoden in starker Flußsäure überziehen sich mit besonders dicken Deckschichten, welche etwa 50 Volt für den Stromdurchtritt durch die Anode bedingen können, aber dadurch, daß sie keine von Funkendurchgang begleitete, konstante Höchstspannung ergeben, sich als nicht zur Sperrwirkung befähigt erweisen. Diese Erscheinungen dürfen wohl als ein Uebergang zwischen der gewöhnlichen, mechanischen Passivität und dem Auftreten sperrender Anodenüberzüge angesehen werden.

Eine wichtige Stütze erhält die Auffassung, daß die Abweichung der scheinbaren von der wahren Höchstspannung in der lösenden Wirkung des Elektrolyten beruht, dadurch, daß dieser Unterschied verschwindet, wenn man solche Konzentrationen eines Elektrolyten anzuwenden in der Lage ist, in denen er seine lösende Wirkung auf das Anodenmetall nicht mehr betätigt. Das ist z. B. für rauchende Schwefelsäure gegenüber Aluminium der Fall, in welcher Aluminium, dank der Unlöslichkeit seines Sulfates in dieser Säure, unlöslich erscheint, und

zum Unterschiede von verdünnter Schwefelsäure etwa die gleiche Höchstspannung wie Tantal gibt. Auch für eine ganze Anzahl anderer Metalle wie *Bi, Sb, Zn, Cd, Fe, Ni, Co, Cu, Sn, Pb, Mg* ist aus ähnlichen Gründen in rauchender Schwefelsäure Sperrfähigkeit beobachtet. Wie oben (S. 230) schon erwähnt, zeigt Eisen sich auch in 98 prozentiger Schwefelsäure als praktisch unlöslich; es ist sehr interessant, daß Eisenanoden auch in dieser Säure normale Sperrfähigkeit zeigen[1]). Ueberhaupt scheint ein enger Zusammenhang zwischen den Deckschichten aus schwer löslichen Verbindungen zu bestehen, welche einerseits die Metalle gegen den chemischen Angriff durch die betreffende Lösung weitgehend — d. h. durch besonders dichten Abschluß — schützen und andererseits Sperrfähigkeit ausüben.

Die Vereinigung eines beliebigen Metalles mit einem beliebigen Elektrolyten bietet also eine große Mannigfaltigkeit graduell abgestufter Erscheinungen. Wie es von der Wahl des Elektrolyten abhängt, um schließlich jedes Metall anodisch löslich zu machen, so ist es wenigstens denkbar, daß es auch gelingen könnte, jedem Metall durch anodische Polarisierung eine Sperrfähigkeit zu erteilen, durch Wahl des geeigneten Elektrolyten und Lösungsmittels.

Eine sperrende Anode bedeckt sich stets mit einer sichtbaren, auf glatter Oberfläche anfangs in den Farben dünner Blättchen erscheinender Haut, welche aus dem Oxyd oder aus Salzen bzw. basischen Salzen des Metalles besteht und während des Stromdurchganges bis zum Eintritt der Funkenspannung an Dicke zunimmt. Dieses Dickenwachstum kann beliebig ausgedehnt werden, wenn eine unterhalb des erreichbaren Höchstwertes liegende Spannung dauernd aufrecht erhalten wird, wobei die Stromstärke auf sehr kleine Werte herabgeht und lange auf diesen verweilt. Bei sehr ausgedehnter Formierungszeit ist es auf solche Weise gelungen, auf Aluminium die Deckschicht so zu verstärken, daß man schließlich durch Herauslösen des Metallkernes die Hülle in Substanz abtrennen konnte. Sie bildet bei Betätigung der Sperrfähigkeit einen Kondensator, indem sie sich als Dielektrikum zwischen Elektrode und Elektrolyten schaltet. Man kann die Kapazität solcher Kondensatoren nach Unterbrechung des formierenden Stromes messen, indem man die mit der sperrenden Schicht überzogene Elektrode trocknet und in Quecksilber taucht. Da die Kapazität eines zylindrischen Kondensators, wenn Länge und Durchmesser des Zylinders und die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums gegeben sind, der Dicke δ des Dielektrikums umgekehrt proportional ist, kann man letztere finden. Setzt man die Dielektrizitätskonstante der sperrenden Schicht zunächst willkürlich gleich der der Luft = 1, so ergeben sich für die Schichtendicke Beträge von der Größenordnung von Millionstel-Millimetern, $\mu\mu$, also von Bruchteilen der Lichtwellenlängen. Einige so gefundene Werte für Aluminium und Tantal und für wechselnde Formierungsspannung sind die folgenden:

Formierungsspannung in Volt	Relative Dicke der wirksamen Schicht in $\mu\mu$	
	Al	*Ta*
50	6,11	4,30
100	13,3	8,80
150	20,8	13,6
250	36,8	27,9
500	109	60,0

[1]) G. Schulze, Z. Elektroch. **18**, 326 (1912).

Daraus folgt, daß nur eine ganz schmale Schicht der auf den sperrenden Anoden auftretenden Ueberzüge das wirksame Dielektrikum bildet, während deren größter Teil für die Sperrfähigkeit nicht von unmittelbarer Bedeutung ist. Diese wirksame Schichtdicke ist für das gleiche Metall nur von der Formierungsspannung abhängig und wächst, wie obige Zahlen zeigen, ein wenig schneller als diese; sie ist aber unabhängig davon, in welchem Elektrolyten die Formierung vorgenommen, oder wie lange der dabei schließlich übrigbleibende schwache Strom aufrecht erhalten wurde. Hiernach wird es wahrscheinlich, daß immer der gleiche Stoff es ist, der die Sperrfähigkeit ausübt. Als solcher könnte nur der allen hier auftretenden Anodenvorgängen gemeinsame Sauerstoff in Betracht kommen; eine äußerst dünne Schicht desselben wäre dann wahrscheinlich der Träger der Sperrfähigkeit. Die oben für den Betrag der Dielektrizitätskonstante des sperrenden Stoffes gemachte Annahme fände dadurch ihre Rechtfertigung.

Im einzelnen hat G. Schulze für die Erscheinungen an sperrfähigen Anoden nach den bisher vorliegenden Erfahrungen eine theoretische Vorstellung entwickelt, die z. B. für das Verhalten von Aluminiumanoden etwa die folgende wäre: Eine solche überzieht sich (S. 195) schon an der feuchten Luft mit einer Haut von Aluminiumhydroxyd; sie taucht also mit einer solchen in jeden Elektrolyten, in dem sie anodisch polarisiert wird. Bei der sehr geringen Dicke dieser unsichtbar feinen Haut bedarf es verhältnismäßig geringer Spannung, damit Anionen an ihr entladen werden, d. h. gezwungen werden, negative Elektronen durch sie hindurch nach dem Anodenmetall zu senden. Der dabei abgespaltene Sauerstoff wird, wie man nach den beobachteten Erscheinungen annehmen darf, mindestens zum Teil als feine Gashaut in der Schutzschicht festgehalten; ein Teil des Sauerstoffs kann aber wohl auch durch feine Poren der Haut bis zum Metall durchdringen und von ihm gebunden werden. Das gleiche Schicksal können auch einige Anionen erfahren, und zwar am ehesten vermutlich die leichtesten, d. h. die Hydroxylionen des Wassers, aber auch andere, so daß dann neben dem Hydroxyd auch Salze des Aluminiums in die Deckschicht eintreten können. Indem diese so an Dicke zunimmt, wird auch die durch diese Entladungsvorgänge erzeugte und in der Deckschicht festgehaltene Sauerstoffhaut stärker; dies bedingt eine schnelle und starke Zunahme der Anodenspannung, unter deren Wirkung die der konstant gehaltenen Stromdichte entsprechende Menge von Anionen die Sauerstoffhaut immer wieder durchfliegt, um an oder hinter der festen Deckschicht entladen zu werden. Dieser Zustand entspricht dem ersten steilen Anstieg der Spannung. Schließlich wird diese aber so hoch, daß wenigstens von einem, dazu in besonders günstiger Verfassung befindlichen Teile der an die Gashaut kommenden Anionen freie negative Elektronen abgespalten werden und die trennende Gas- und Oxydhaut frei von wägbarer Masse durchfliegen. Wenn die so an der Außenseite der Gashaut entladenen Anionen unter Sauerstoffgabe zerfallen, wird dieser in der Grenzschicht nicht mehr festgehalten, sondern entweicht, sei es, daß er sich als Gas entwickelt, sei es, daß er im Elektrolyten sich löst. Ein Rest von Anionen kann auch jetzt nach wie vor die Gasschicht durchdringen und von innen heraus deren Weiterwachsen verursachen. Dadurch steigt die Spannung immer noch weiter, und wächst der Anteil der Anionen, welche freie Elektronen aussenden, während die unentladen die Gasschicht durchdringenden und erst an der Anode selbst sich entladenden Anionen einem immer kleineren Bruchteil der Stromstärke entsprechen: der Spannungsanstieg schreitet also jetzt langsamer voran als vorher. Der durch die freien Elektronen hervorgerufenen Ionisierung der sperrenden Gasschicht entspricht das Auftreten einer Lichterscheinung und deren Hellerwerden mit zunehmender Zahl der ihre Elektronen abschleudernden Anionen. Dadurch ergibt sich Teil *b* der Zeitspannungskurve (Fig. 102). Schließlich wird infolge der fortdauernden Steigerung der Spannung die Gashaut an einzelnen Stellen von größeren Funken durch-

schlagen. Daneben können die voraufgehenden Erscheinungen während eines mehr oder weniger kurzen Spannungsanstieges in allmählich abnehmendem Maße noch stattfinden, bis schließlich der ganze Strom durch die Anode in Gestalt einzelner Funken hindurchgeht, die Funkenspannung erreicht ist. Da der die Gasschicht verstärkende Vorgang der Entladung durch sie hindurchgedrungener Anionen aufgehört hat, kann nun ein Anwachsen der Spannung nicht mehr stattfinden. An der sperrenden Gasschicht bildet der Elektrolyt die Kathode; er muß bestimmend sein für die Spannung, bei welcher der Stromausgleich ausschließlich in Gestalt größerer Funken vor sich geht. Je mehr Anionen einer bestimmten Art zur Abgabe negativer Ladungen in der Flächeneinheit sich vorfinden, je größer also deren Konzentration ist, um so leichter kann das Ueberspringen der Elektronen geschehen. Andererseits wird bei wechselnder Art der Anionen der Funkenübergang für die gleiche Konzentration der Anionen um so leichter geschehen, je loser gebunden die Anionen ihre Elektronen enthalten. Da man gerade in den Metall enthaltenden Anionen besonders lockere Elektronen annehmen darf, geben diese die niedrigsten Funkenspannungen.

Die vor Eintritt der Höchstspannung die Gashaut bzw. auch die dicht auf dem Metall aufsitzende feste Haut durchdringenden Anionen bewirken, wie wir sahen, durch ihre Entladung, daß beide Schichten von innen heraus dauernd weiter wachsen, und so deren vorher entstandene Teile allmählich von der Anode fort nach außen geschoben werden. So dringt die feste Schicht in den Elektrolyten vor und wird von ihm in ihren Außenteilen durchtränkt; dann können diese nicht mehr das Gerüst zum Festhaften der Sauerstoffschicht abgeben, und deren äußere Teile werden daher vom Elektrolyten aufgenommen oder bilden Gasblasen. So kommt es, daß trotz fortgesetztem Dickenwachstum der Deckschicht immer nur ein kleiner Teil von ihr als Sperrschicht wirksam ist, nämlich der dicht an der Anode haftende, welcher allein die Sauerstoffschicht festhalten kann, und ferner daß eine lösende Wirkung des Elektrolyten auf das Anodenmetall oder sein Oxyd der vollen Ausbildung der sperrenden Schicht hinderlich ist.

Zum Hervortreten der Sperrfähigkeit bedarf es also der Ausbildung einer festen Deckschicht, welche auf der Anode eine dichte Umkleidung mit einer Sauerstoffhaut festhalten kann. Daß dazu eine besondere Dicke und Dichte einer festen Deckschicht ohne weiteres noch nicht genügt, geht daraus hervor, daß, wie erwähnt, auch manche, starke Spannung verbrauchenden Deckschichten das die Sperrfähigkeit kennzeichnende Funkenspiel nicht geben. Es bedarf dazu offenbar einer Besonderheit in der Beschaffenheit der festen Deckschichten; worin diese besteht, ist aber noch eine offene Frage.

Es ist dabei auch zu erwägen, daß sperrfähige, leuchtende Sauerstoffhäute auch ohne solche Gerüste an glatten Anoden bei sehr hoher Stromdichte entstehen, z. B. an kurzen Platindrähten in mäßig verdünnter Schwefelsäure. Da dann die Sauerstoffhaut den Strom sehr rasch bis fast zum Aufhören schwächt, sie aber, mangels des festen Gerüstes, hier nicht festgehalten wird, so entweicht sie alsdann, der Strom steigt wieder, erzeugt eine neue Gashaut usf. Da die sperrfähige Schicht auch hier wohl wieder sehr dünn ist, tritt dieses Ab- und Aufgehen der Stromstärke in sehr rascher Folge ein. Auf Grund dieses Verhaltens wird der sehr wirksame WEHNELTsche Stromunterbrecher für Induktorien eingerichtet, indem man eine kurze Platindrahtanode etwa gegenüber einer größeren Bleikathode, z. B. einer von Kühlwasser durchflossenen Bleischlange, in etwa 20 prozentiger Schwefelsäure benutzt, die man hierbei durch das Kühlwasser zweckmäßig hindert, sich erheblich über Zimmertemperatur zu erhitzen.

Sehr interessant und wichtig ist nun auch das Verhalten sperrfähiger Metalle, wenn man sie nach anodischer Formierung ihrer wirksamen Schicht zur Kathode macht.

In dieser Hinsicht ordnen sich die sperrfähigen Metalle in zwei scharf voneinander sich unterscheidende Gruppen. Bei der einen, den kathodisch leicht reduzierbaren Metallen, Antimon, Wismut, Zink und Kadmium, werden die wirksamen Schichten alsbald durch die kathodische Metallabscheidung zerstört. Zur anderen Gruppe gehören solche Metalle, deren Oxyde kathodisch nicht reduzierbar sind, bei denen also das feste Gerüst der Deckschichten auch bei kathodischer Polarisierung erhalten bleibt. Hierher gehören Magnesium, Aluminium, Tantal, Niob und bemerkenswerterweise auch Eisen gegenüber konzentrierter Schwefelsäure. An ihnen allein kann also das Verhalten der Deckschichten bei kathodischer Polarisierung untersucht werden. Dabei zeigt sich, daß, während die anodischen Sperrschichten, sofern der Elektrolyt nicht erheblich lösend auf sie wirkt, auch nach Stromunterbrechung lange haltbar sind und bei neuer anodischer Polarisierung alsbald wieder ihre Sperrwirkung betätigen, sie dies nur noch in sehr verringertem Maße tun, wenn man die von ihnen bedeckte Elektrode zur Kathode macht: der Spannungsverbrauch an ihr bleibt jetzt auf einen meist kleinen Bruchteil des bei anodischer Benutzung erforderlichen beschränkt.

Zur Erklärung kann wohl nur in untergeordnetem Maße die gegenüber Sauerstoff sehr viel größere Leitfähigkeit des Wasserstoffs dienen, in weit höherem Grade vielmehr der Umstand, daß bei kathodischer Polarisierung negative Elektronen aus Metallen, bei anodischer aber aus Anionen auszutreten haben, und daß jener Vorgang allem Anscheine nach sehr viel leichter vor sich geht. In der Tat entsprechen die Spannungsbeträge, die man an mit Sperrschichten bedeckten Kathoden beobachtet, denen, die nach anderweiten Erfahrungen nötig sind, damit freie negative Elektronen solche dünnen Gashäute durchfliegen. Daraus ergibt sich aber, daß auch die Kathode durch die Sperrschichten für den Strom undurchlässig wird, so lange an ihr nicht eine bestimmte, zum Eintritt des Elektronenüberganges erforderliche Mindestspannung erreicht ist. Das ist auch der Fall; das Besondere des kathodischen Verhaltens der mit sperrenden Schichten bedeckten Metalle liegt nur darin, daß diese Mindestspannung weit kleiner ist und in anderer Weise von den Versuchsbedingungen abhängt, als die für anodischen Stromdurchgang mindestens erforderliche Funkenspannung.

Auch die kathodische Mindestspannung an Sperrschichten hängt vom Elektrodenmaterial ab; an Tantal ist sie 1,51 mal so groß als am Aluminium. Sie ist ferner bestimmt durch die Dicke der sperrenden Schicht, also die Spannung, mit der diese erzeugt wurde, doch steigt sie sehr viel langsamer an als diese, so daß sie einen um so kleineren Bruchteil der anodischen Formierungsspannung ausmacht, je größer diese war. Endlich ist auch der Elektrolyt wieder bestimmend, und zwar nur in sehr geringem Maße nach seiner Konzentration und wesentlich nur durch die Natur des Kations. Ist dieses eines der Alkaliionen, so beträgt am Tantal, das mit 85 Volt anodisch formiert war, in Nitratlösung die kathodische Mindestspannung etwa 10 Volt, während $H^{\cdot}$ sie auf 46 Volt erhöht.

Dieser Unterschied im Verhalten der Sperrschichten gegen die beiden Stromrichtungen hat dazu geführt, elektrolytische Zellen mit sperrfähigen Elektroden als elektrische Ventile zu verwenden, welche den Strom in einer bestimmten Richtung, nicht aber in der entgegengesetzten durchlassen. Schaltet man z. B. eine Zelle, in welcher etwa eine Aluminium- und eine Bleielektrode in einen geeigneten Elektrolyten tauchen, in der Weise vor eine Akkumulatorenbatterie, daß bei deren Ladung durch eine Dynamomaschine das Aluminium Kathode ist, so kann, wenn der Ladestrom aussetzt, ohne daß die Ladespannung abgeschaltet wird, der Strom der Batterie doch nicht in die Maschine zurückfließen, da dafür in der Zelle das Aluminium Anode wird, also seine Sperrfähigkeit betätigt. Voraussetzung für diese Wirkung ist, daß die Spannung der Batterie niedriger liegt als diejenige, welche in dem gegebenen Elektrolyten eine Aluminiumanode schnell sperren kann. Bei Batterien z. B., die auf Eisen-

bahnzügen während der Fahrt von der Lokomotive aus geladen werden, ist solche Einrichtung von Wichtigkeit, da sie das Ab- und Wiederanschalten des Ladestromes beim Halten und Wiederanfahren der Lokomotive entbehrlich macht. Die hier benutzte Wirkung eines elektrischen Ventils kann man als eine statische bezeichnen [1]).

Eine andere, als dynamische zu kennzeichnende Ventilwirkung wird benutzt, wenn man Ventilzellen als Gleichrichter für Wechselstrom benutzt [1]). Diese Anwendungsart wurde schon oben (S. 36 u. Fig. 38) näher erläutert.

Für die technische Benutzung solcher elektrolytischen Gleichrichter kommt, wie dort erwähnt, als Elektrodenmetall nur Aluminium in Betracht. Als Elektrolyt ist ein solcher zu wählen, dessen Funkenspannung höher liegt als die Scheitelspannung des gleichzurichtenden Wechselstromes. Je höher diese ist, zu um so anionenärmeren, also schlechter leitenden Lösungen wird man greifen müssen; bei 110 Volt Durchschnittsspannung genügen mäßig verdünnte, gegen Lackmus neutral reagierende Lösungen von phosphorsaurem oder borsaurem Natrium, oder besser die diesen äquivalent zusammengesetzten Ammoniumsalzlösungen. Man sucht aber andererseits das Leitvermögen des Elektrolyten deshalb möglichst hoch zu wählen, weil, je kleiner es ist, desto größer der Spannungsverlust der die Zellen durchfließenden Stromkomponenten, desto geringer also der Nutzeffekt der Anordnung ist. Zu hoher Widerstand steigert auch die ohnedies durch die Sperrwirkung hervorgerufene Erwärmung der Zellen. Je höher die Temperatur ist, um so langsamer erreicht eine unformierte Zelle ihre volle Sperrfähigkeit, um so länger geht ein etwas größerer Teil des anodischen Stromes durch die Aluminiumelektrode, verschlechtert sich also wieder der Nutzeffekt und erfährt die Temperatur eine weitere Steigerung. Schließlich befördert höhere Temperatur auch den Angriff, den das bei kathodischer Polarisierung entstehende freie Alkali auf die sperrende Haut ausübt. Das ist der Grund dafür, daß sich für Dauerbetrieb die Ammoniumsalze besser als Natrium- oder Kaliumsalze eignen. Alle diese Momente wirken dahin, daß mit der Zeit schließlich hier oder da die die Gashaut stützende Oxydschicht schadhaft wird. Ist dies aber einmal geschehen, so schreitet, weil an solchem Leck die Temperatur steigt, der Zerfall schnell vorwärts. Deshalb haben sich, sobald es sich um etwas größere Strombelastung handelte, die elektrolytischen Gleichrichter bei dauerndem Gebrauch als unzuverlässig gezeigt [2]), und nur in einzelnen Fällen, in denen kleine Stromstärken gleichzurichten waren, haben sie mit Erfolg technische Anwendung gefunden. Aber auch hier hat man, um sie möglichst dauerhaft zu machen, sie durch Benutzung großer Aluminiumplatten so eingerichtet, daß die Stromdichte klein bleibt. Umständlich ist jedenfalls die Anbringung einer Kühlung.

In ihrer technischen Bedeutung stehen daher die elektrolytischen Gleichrichter hinter dem Quecksilbergleichrichter (S. 38) zurück. Er ist ihnen dadurch grundsätzlich überlegen, daß das Quecksilber ohne weiteres nur den negativen Elektronen freien Austritt gestattet, also von Hause aus sperrfähig ist, während beim elektrolytischen Gleichrichter der gleichzurichtende Strom selbst, und zwar immer erst mit der Zeit, die Sperrfähigkeit erzeugt, sie aber durch Nebenwirkungen auch wieder schwächen bzw. aufheben kann.

c) Technische Herstellung unlöslicher Anoden, insbesondere der Kohlenanoden.

Sollen an einer Anode Anionen entladen werden, so muß sie gegen den betreffenden Elektrolyten tunlichst unlöslich sein. Daß Metalle oft unlösliche Anoden bilden, ohne schlechthin und unter allen Umständen unlöslich zu sein,

[1]) Vgl. G. Schulze, Handwörterbuch d. Naturw. **3**, 303.
[2]) G. Schulze, Z. Elektroch. **14**, 333 (1908).

wurde oben schon erörtert. Im Anschluß daran seien einige Gesichtspunkte für die technische Benutzung und Herstellung unlöslicher Anoden erwähnt.

Daß man angesichts der Aufgabe, eine unlösliche Anode zu benutzen, zunächst an das Platin denkt, ist ebenso selbstverständlich, wie daß dessen hoher Preis auch zugleich mancherlei seine Benutzung einschränkende bzw. ausschließende Bedenken erweckt. Platinanoden wird man technisch um so erfolgreicher benutzen, je größere Oberfläche auf ein gegebenes Gewicht Platin bei möglichst hoher mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit zu erreichen ist. Die beiden letzteren Eigenschaften (die chemische Widerstandsfähigkeit zumal bei Elektrolyse von Chloridlösungen) werden erheblich erhöht durch Zumischung von 10% Iridium zum Platin[1]), wodurch eine wesentliche Preissteigerung noch nicht bewirkt wird. Dieser Zusatz bedingte aber früher, daß dünne Bleche leicht rissig und brüchig wurden. Es ist das Verdienst der Firma W. C. Heraeus in Hanau, den Grund dieses Mangels in einem Rutheniumgehalt des benutzten Iridiums gefunden und das Verfahren zur Reinigung des Iridiums vom Ruthenium technisch ausgebildet zu haben. Es ist dadurch möglich, ein gegebenes Gewicht Platin mit 10% Iridium auf sehr große Oberflächen auszuwalzen. Man ist dabei bis zu einer Stärke des Bleches von nur 0,007 mm herabgegangen, von welchem 1 qdm, also eine Gesamtoberfläche von 2 qdm, nur etwa 2 g wiegt. Hierbei kommt aber als neue Schwierigkeit in Betracht, daß Elektroden von solcher Dünne keine genügende Steifheit besitzen und keine gleichmäßige Stromverteilung über ihre ganze Fläche mehr erlauben, wenn der Strom ihnen, wie bei dickeren Elektroden üblich, an einer einzelnen Stelle des oberen Randes zugeführt wird. Die Firma Heraeus überwindet beide Schwierigkeiten gut[2]), indem sie 2 cm breite Streifen der genannten Platinfolie an einige etwa je 2 cm voneinander entfernte, sehr dünne, horizontale Platiniridiumdrähte anschweißt, welche ihrerseits zu beiden Seiten einer die ganze Länge der Elektrode durchziehenden Stromzuführung befestigt sind. Diese auf andere Weise als durch einen stärkeren Platiniridiumdraht zu bewerkstelligen, ist bisher noch nicht in wirklich dauerhafter Form gelungen, so daß die Verbilligung, welche Platiniridiumanoden durch die Möglichkeit des weitgehenden Auswalzens erlangen können, zurzeit noch nicht voll zur Ausnutzung kommt. Platiniridiumanoden sind nun nicht nur gegen sauerstoffentwickelnde, sondern auch gegen chlorentwickelnde Elektrolyte sehr haltbar. Bei Elektrolyse einer konzentrierten Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung ergaben sich auf 1 qdm dünnster Platiniridiumanoden (10% *Ir*) folgende Gewichtsabnahmen[3]):

Stromdichte	Temperatur	Zahl der aufgewandten Amperestunden	Arbeitsbedingungen	Gewichtsabnahme
0,105 Amp./qcm	20—50°	800	ohne Diaphragma, also ohne Auftreten freien Chlors	0,1 mg
0,30 Amp./qcm	80°	1200		0,5 mg
0,11 Amp./qcm	20°	240	mit Diaphragma, also unter Auftreten freien Chlors	0,0 mg
0,167 Amp./qcm	80°	die ersten 200		3,5 mg
		die zweiten 200		0,4 mg

[1]) Eine weitere, aber den Preis der Anoden erheblich erhöhende Steigerung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Platinanoden erreicht man, wenn man den Iridiumzusatz bis auf 25% vermehrt.

[2]) Vgl. Z. Elektroch. 8, 147 (1902).

[3]) P. Denso, Z. Elektroch. 8, 149 (1902).

Nicht immer ist es für die Abscheidung von Anionen erforderlich, zu dem teuren Platin zu greifen. So genügt bei der Elektrolyse von Natronlauge Eisen oder Nickel als Anodenmaterial (vgl. S. 350 und 422 u. f.). Für schwefelsaure Lösungen kann man mit gutem Erfolge Anoden benutzen, die mit dem gutleitenden Bleisuperoxyd überzogen sind. Anfangs hat man diese so erzeugt, daß man Bleibleche zur Anode machte. Diese überziehen sich dabei in Sulfatlösungen, wie oben (S. 417) schon erörtert, mit dünnen, gut haftenden Schichten des Superoxyds, an denen die Entladung der Anionen dann stattfindet. Da es aber aus zunächst entstehendem Bleisulfat sich bildet, also auf Grund eines Angriffs des Bleis, und dieser, da der Superoxydüberzug porös ist, in geringem Umfange andauert, so sind solche Elektroden nicht völlig unlöslich; sie sind es besonders dann nicht, wenn etwas größere Mengen Cl', z. B. durch chloridreiches Fluß- oder Brunnenwasser, im Elektrolyten vorhanden sind. Die dann in die Bäder gelangenden Bleimengen können, so klein sie sind, schon beträchtliche Störungen mancher der elektrometallurgischen Prozesse veranlassen, bei denen Sulfatlösungen mit unlöslichen Anoden elektrolysiert werden. Man kann dies vermeiden, wenn man Bleisuperoxydelektroden in besonderen Bädern herstellt. Da lösliche Bleisalze an unlöslichen Anoden Plumbisalze geben, die durch Hydrolyse Bleisuperoxyd abscheiden, und da dieses sich dabei fest auf der Anode ansetzt, können in solchen Lösungen, z. B. in Bleinitratlösungen, Kohlen- oder Eisenstäbe mit mehrere Millimeter starken, sehr dichten und glatten Bleisuperoxydüberzügen versehen werden[1]; solche haben sich z. B. in Sulfatlösungen als völlig widerstandsfähige Anoden erwiesen. Diese lassen sich aber bisher nur in Stabform gewinnen.

Zur Herstellung plattenförmiger, unlöslicher Superoxydanoden gelangt man, wenn man sich des Mangansuperoxyds bedient. Man bringt dazu reines Mangannitrat für sich oder zusammen mit kristallisiertem MnO_2 in geeignete Formen, steckt als Stromzuführungen Bleisuperoxydstäbe hinein und erhitzt das Ganze auf 140 bis 200°. Das Mangannitrat zersetzt sich unter Bildung eines festen Kuchens von mäßig gut leitendem MnO_2. Auch solche Elektroden haben sich in der Sulfatelektrolyse als chemisch und mechanisch gut widerstandsfähig erwiesen[2].

Von technischer Bedeutung ist es besonders gewesen, daß man die Eigenschaften des magnetischen Eisenoxyduloxyds, den Strom zu leiten, und gegen chemische Angriffe außerordentlich widerstandsfähig zu sein, verwertet hat, um diese Verbindung als Material für unlösliche Anoden zu verwenden. Man schmilzt dazu Eisenoxyd (z. B. die beim Abrösten der Pyrite verbleibenden und zuvor noch entkupferten Kiesabbrände) im elektrischen Ofen; hier geht Eisenoxyd in Oxyduloxyd über, dieses schmilzt und kann zum Guß von Anoden dienen[3]; um das Verfahren hat sich H. SPECKETER sehr verdient gemacht[4].

Damit die aus Eisenoxyduloxyd hergestellten Gußstücke genügende mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit erlangen, muß man vermeiden, daß sie durch die reduzierende Wirkung der Kohle im elektrischen Ofen einen Ueberschuß an FeO erhalten, welches beim Erstarren der Schmelze auskristallisiert, die Masse spröde und zugleich chemisch angreifbar macht. Man verrührt daher die Schmelze vor dem Gießen mit etwas Fe_2O_3, von dem ein kleiner Ueberschuß nichts schadet, da er, soweit er bestehen bleibt, mit Fe_3O_4 homogen kristallisiert.

[1]) P. FERCHLAND, D. R. P. 140317 (1903); 206329, 207257 (1909).

[2]) SIEMENS und HALSKE, D. R. P. 221130 (1910); 235234 (1911); vgl. V. ENGELHARDT, Metallurgie 7, 4 (1910); Metall u. Erz 10, 60 (1912).

[3]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 157112 (1902); 193367 (1908). Vgl. auch E. MUELLER, Z. angew. Ch. 23, 216 (1910). Der Schmelzpunkt von reinem Fe_3O_4 ist von O. RUFF und C. GOECKE, Z. angew. Ch. 24, 1461 (1911), zu 1538° bestimmt.

[4]) Ber. d. D. Chem. Ges. 42, 2899 (1909).

Die Leitfähigkeit des erstarrten Fe_3O_4 ist verhältnismäßig gering; der Widerstand von einem Würfel von 1 cm Kante wird zu 0,03 bis 0,05 Ohm angegeben[1]). Aus solchem Material hergestellte, massive Elektroden mit Stromzuleitung von einer oberen Schmalseite aus sind praktisch nicht verwendbar. Ein Stab z. B. von 1 qcm Querschnitt würde schon für je 10 cm Länge bei 5 Ampere 1,5 bis 2,5 Volt verbrauchen. Da zur Ueberwindung des Widerstandes der technisch angewandten Elektrolyte meist weniger Spannung selbst bei ziemlich hoher Querschnittsbelastung nötig ist, würde ein in der Richtung der Achse in die gedachte Elektrode geleiteter Strom sie nicht auf längere Strecken durchfließen, sondern er würde so bald wie möglich aus deren obersten Teilen austreten, um im Elektrolyten seinen Weg weiter zu suchen. Um für die Elektrode die vom Strome durchflossene Länge tunlichst klein und den Leitungsquerschnitt tunlichst groß zu machen, wird so verfahren, daß man das Eisenoxyduloxyd in röhrenförmige, unten geschlossene Formen gießt und, nach Erstarrenlassen einer äußeren Schicht von mehreren Millimetern Dicke und Ausgießen der inneren flüssigen Masse, röhrenförmige Elektroden gewinnt. Nach langsamem Erkalten versieht man sie im Innern mit einem leitenden Ueberzug, z. B. auf galvanischem Wege, und befestigt daran einen nach außen führenden Kupferstreifen. So ist die Dicke der Rohrwand die Länge, ihre Oberfläche der Querschnitt für den Stromdurchtritt. Bei dünneren Elektrodenstäben steckt man auch zu dem gleichen Zwecke, ohne etwas von der Masse auszugießen, einen Nickel- oder Kupferdraht als Zuleitung in ihre Achse. In solcher Weise kann man den Spannungsverbrauch dieser Elektroden niedrig halten. Sie dienen mit großem Erfolg in der Alkalichloridelektrolyse, da sie für Chlor und den neben diesem entstehenden Sauerstoff ganz unangreifbar sind.

Eine hervorragende Rolle unter den zur Herstellung unlöslicher Anoden benutzten Materialien spielt die Kohle. Als Graphit wie im amorphen Zustande in Gestalt der Retortenkohle (fälschlich Retortengraphit genannt) besitzt sie eine genügende metallische Leitfähigkeit (S. 5), daß sie bei geeigneten Abmessungen in dieser Hinsicht den Metallen als Anodenmaterial etwa gleichwertig wird.

Die Retortenkohle entsteht bei der Vergasung der Kohle an den heißesten Stellen zumal der oberen Wand der Retorten durch Verkohlung der hier überhitzten Teerdämpfe und schlägt sich meist als sehr dichte, feinkörnige und aschenarme Schalen in der durch die Retorten gegebenen Form nieder. Diese Entstehungsweise bedingt, daß nur selten solche Stücke zu erhalten sind, welche bei genügender Gleichmäßigkeit ohne weiteres zu den von der Technik oft in sehr erheblichen Abmessungen gewünschten Anoden verwertet werden können.

Diesem Uebelstande wird dadurch abgeholfen, daß es möglich ist, amorphe Kohlen von ähnlicher elektrischer Leitfähigkeit und ähnlicher Struktur wie die Retortenkohle auf anderem Wege als in den Gasretorten, und dann in beliebiger Form, herzustellen. Diese Tatsache ist von R. Bunsen[2]) aufgefunden worden, welcher zuerst Kohlenelektroden dadurch herstellte, daß er Koks und backende Steinkohle in zerkleinertem Zustande miteinander mischte, das Gemisch in einer dem verfolgten Zweck entsprechenden Form im Kohlenfeuer bis zum Zusammenbacken erhitzte, die sich ergebende noch stark poröse Masse mit Zuckerabfällen durchtränkte und sie in der Hitze eines Töpferofens fertig brannte. Er erhielt so eine sehr harte und feste, gut leitende Kohle, welche er selbst sowohl in seinen galvanischen Elementen (S. 237) wie für mannigfache Elektrolysen ausgiebig und erfolgreich benutzte.

Aus diesem von Bunsen angegebenen Verfahren hat sich eine umfangreiche industrielle Darstellung künstlicher Kohlen entwickelt, deren

[1]) S. auch B. Young, Dissert. Dresden 1911, S. 38.
[2]) Ann. Phys. [2] **54**, 419 (1841); **55**, 265 (1842).

Produkte nicht allein als Elektroden, sondern auch als Lichtkohlen in den Bogenlampen, als Dynamobürsten, im Mikrophon usw. weitgehende Anwendung finden[1].

Als Ausgangsmaterialien dienen gemahlene Retortenkohle, Anthracit, Petroleumkoks und Ruß. Letzterer wird durch ungenügende Verbrennung von Steinkohlen- oder Braunkohlenteer, schweren Erdölfraktionen oder Harzen in besonderen Oefen hergestellt; das dabei zunächst gewonnene, äußerst lockere Pulver wird meist durch Pressen und Calcinieren verdichtet. Je nach der Beschaffenheit, welche die künstliche Kohle aufweisen soll, werden sehr verschiedenartige Gemenge aus den genannten kohligen Körpern mit Steinkohlenteer in Mischmaschinen zu einem steifen Teige angerührt. Aus diesem werden dann mittels hydraulischer Pressen unter etwa 200 bis 300 at bei der Vorpressung und 400 bis 500 at bei der Hauptpressung Kohlenkörper hergestellt von der Form, welche die Elektroden haben sollen: Platten, Prismen oder Stäbe. Diese werden alsdann in Oefen gebrannt, welche den in der Keramik benutzten sehr ähnlich sind und auch bei den dort gebräuchlichen, mit Gasfeuerung erreichbaren Temperaturen, also nicht über 1200 bis 1400°, betrieben werden. In diesen Oefen werden die Kohlenkörper, in Kohlenpulver eingepackt, 24 bis 48 Stunden lang erhitzt. Dadurch verlieren sie alle flüchtigen Bestandteile und gewinnen ihre elektrische Leitfähigkeit und hierzu eine je nach der Art der Ausgangsmaterialien und der angewandten Glühtemperatur verschiedene Härte und Festigkeit. Diese zeigt sich auch an dem metallischen Klang, welchen gute Kunstkohlen beim Anschlagen geben, und kann so hoch gesteigert werden, daß kaum mehr eine mechanische Bearbeitung der erzeugten Elektroden möglich ist.

Solche Kohlenanoden[2] sind nur insofern unlöslich, als bisher nichts dafür spricht, daß sie Kohlenstoffionen in Lösung entsenden könnten. Dagegen sind sie aber nicht unangreifbar.

Es folgt dies zunächst daraus, daß sie stets Asche enthalten, welche teilweise in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten löslich sein kann. Man ist daher bestrebt, den Aschengehalt der Kohlenelektroden möglichst niedrig zu halten. Ein solcher von 1 bis 4% dürfte bei künstlichen Kohlen, von 0,3 bis 3% bei guten Retortenkohlen als normal gelten.

Vor allem aber unterliegt die Kohlensubstanz selbst der Verbrennung durch an ihr durch Elektrolyse anodisch entwickelten Sauerstoff. Dabei entsteht der Hauptsache nach Kohlensäure, daneben treten organische Säuren (z. B. Mellithsäure) auf und vor allem jene ihrer Natur nach noch kaum erforschten, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Stoffe, welche man unter der Bezeichnung von Humusstoffen zusammenfaßt, und welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie ein wenig von Wasser, leicht aber von Natronlauge mit tiefbrauner Farbe (vielleicht z. T. kolloid) gelöst werden, in dieser Lösung nach der Kathode hinüberwandern und hier als dichter schwarzer Niederschlag abgeschieden werden.

Für den Angriff der Kohlenanoden kommt in Betracht, daß sie ihrer Herstellung nach stets porös sind, die Elektrolyse also nicht nur a n ihnen, sondern auch i n ihnen stattfindet. Je größer die Porosität einer Kohle ist, eine um so größere Oberfläche von ihr unterliegt dem Angriff einer bestimmten Sauerstoffmenge. Will man sich über die Porosität einer Kohle unterrichten, so bestimmt man einerseits aus der Wasserverdrängung eines gewogenen Stückes von ihr das scheinbare spezifische Gewicht b, an einer anderen, pulverisierten Probe, etwa nach der Schwebemethode in Gemischen von Chloroform und Bromoform, das

---

[1] J. ZELLNER, Die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke, ihre Herstellung und Prüfung. Verlag von Julius Springer, 1903.

[2] Ueber ihr Verhalten gegen wässerige Elektrolyte s. L. SPROESSER, Z. Elektroch. 7, 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083 (1901).

wahre spezifische Gewicht a und findet dann nach der Formel $\frac{100(a-b)}{a}$ den prozentischen Anteil des Porenvolumens an dem von einer Kohle eingenommenen Gesamtvolumen. Gute Retortenkohlen zeigen ein geringeres Porenvolumen (11 bis 18 %) als künstliche Kohlen (18 bis 28 %).

In Hinblick auf den Angriff des elektrolytischen Sauerstoffs auf Elektroden aus amorpher Kohle sind diese als Anoden in sauren oder alkalischen Elektrolyten, welche an Platin lediglich Sauerstoff entwickeln würden, nicht zu brauchen. Die anodische Oxydierbarkeit der Kohlenanoden ist größer, wenn der Sauerstoff an ihnen in saurer Lösung unter hohem, als wenn er in alkalischer Lösung unter niederem Anodenpotential entweicht. In 20 prozentiger Schwefelsäure werden von dem anodischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 90 %, in 10 prozentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur je nach der Natur der Kohle 40 bis 75 %, bei 50 bis 60° aber auch schon fast 100 % zur Verbrennung der Kohle verbraucht, doch vermag die Technik auch etwas widerstandsfähigere Kunstkohlen, welche bei 60° in 2-n-$NaOH$ etwa 40 bis 50 % des Stromes zu ihrer Oxydation verbrauchen, zu erzeugen. Eine Erniedrigung um einige Zehntelvolt kann das Anodenpotential an Kohleelektroden (ähnlich wie an Platinelektroden) in Natronlauge erfahren durch Imprägnieren der Elektrode mit Kobaltlösung; das in den Poren der Kohle sich abscheidende Kobaltsuperoxyd erleichtert die Entwicklung des Sauerstoffs (S. 337) und vermindert zugleich seine Oxydationskraft. Der Angriff, den so vorbehandelte Anoden aus Kunstkohlen in 65° heißer Natronlauge erfahren, ist nur etwa ½ bis ⅓ der gleichen aber nicht imprägnierten Kohlen[1]). Neben dem chemischen Angriff geht ein mechanischer Zerfall der Kohlen einher, welcher dadurch bedingt ist, daß einzelne Teile von ihnen leichter oxydiert werden als andere, diese daher untergraben werden und abfallen. Der mechanische Abfall kann unter Umständen die Menge der oxydierten Kohle erheblich übertreffen; er ist im Verhältnis zu dieser um so geringer, je härter die Kohle ist. Die Gasentwicklung an den Elektroden ist an ihrem Zerfall nicht schuld, da Kohlen als Kathoden, an denen Wasserstoff auftritt, ganz unversehrt bleiben und in solchen Fällen auch mehrfach nützliche Anwendung finden.

Wenn nun auch Kohlenanoden in Lösungen von Sauerstoffsäuren oder Alkalien nicht zu benutzen sind, so haben sie doch ein sehr ausgedehntes Verwendungsgebiet bei der Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride gefunden.

Die Halogene greifen die Kohlen — sofern diese nicht infolge ungenügenden Brennens noch teerige, chlorierbare oder bromierbare Stoffe enthalten — nur in sehr geringem Maße an unter Bildung von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. a., welche sich in sehr kleinen, nur beim Arbeiten im Großen bemerkbaren Prozentsätzen dem an Kohlenanoden entwickelten Chlor beigesellen und von der Technik aus ihm gewonnen werden. Da aber bei der anodischen Chlorentladung, wie in Kapitel 14 eingehend gezeigt wird, nebenher auch Sauerstoff entwickelt wird, sind auch in diesen Fällen Kohlenanoden nicht unerheblich angreifbar, und zwar um so stärker, je mehr Sauerstoff an ihnen neben den Halogenen entladen wird.

Eine wichtige Verbesserung und Ausdehnung ihres Anwendungsgebietes haben die Kohlenanoden dadurch erfahren, daß es gelungen ist, sie in G r a p h i t überzuführen. Dieser besitzt auch gegenüber der bestleitenden amorphen Kohle noch ein sehr gesteigertes Leitvermögen, daneben sehr viel höhere Widerstandsfähigkeit gegen Elektrolytsauerstoff, und die neben Kohlensäure dabei auftretenden Graphitoxyde sind ganz unlösliche Körper; das Ausbleiben der Braunfärbung bei Benutzung der Graphitanoden in Natronlauge kann zur Kennzeichnung dieses Materials und zu seiner Unterscheidung von amorpher Kohle verwertet werden.

[1]) K. JOOST, Dissert. Dresden 1910.

Graphitelektroden stehen auch dadurch im Gegensatz zumal gerade zu den widerstandsfähigsten amorphen Elektrodenkohlen, daß sie sehr leicht jeder mechanischen Bearbeitung zugänglich sind, also durchaus nicht wie jene zumeist genau in der Form hergestellt werden müssen, in der sie nachher verwendet werden sollen.

Die Umwandlung der Kohle in Graphit geschieht durch die im elektrischen Ofen mögliche Temperatursteigerung. Die französische Firma Le Carbone hat dies zuerst im Großen durchgeführt, wesentlich nach dem Verfahren von Girard und Street[1]), bei welchem die Graphitierung dadurch erreicht wird, daß der zuvor geformte Kohlenkörper sehr langsam durch einen elektrischen Lichtbogen hindurch bewegt wird. Dieses Verfahren ist wegen seines großen Zeitaufwandes anscheinend wieder aufgegeben. Sehr viel besser bewährt hat sich ein solches, welches Acheson in Niagara-Falls durchgearbeitet hat, und in welchem die Graphitierung durch Widerstandserhitzung von Kohle geschieht[2]).

In einem mit Karborundum (*SiC*) ausgestampften, langgestreckten, rechteckigen Ofen werden die zuvor fertig geformten Elektroden, in Kohlenklein eingebettet, als Widerstand zwischen die beiden an den Schmalseiten des Ofens befindlichen Stromzuführungen eingefügt, und die etwa 6,5 bis 7 Tonnen betragende Ofenbeschickung anfangs bei 250 Volt, später, wenn der Widerstand kleiner geworden, bei weniger als 80 Volt, mit der konstant gehaltenen Leistung von 1500 Kilowatt, 24 Stunden lang erhitzt. Dabei gehen die Elektroden vollkommen in Graphit über. Diese sonst nur sehr schwer und langsam sich vollziehende Umwandlung erfährt bei diesem Verfahren dadurch eine wesentliche Beschleunigung, daß die benutzte amorphe Kohlenmasse gewisse Mengen von Oxyden, wie Eisenoxyd, Tonerde, Kieselsäure, in feinster Verteilung enthält. Es bilden sich dabei Karbide der betreffenden Metalle, welche bei einer erheblich über 2000° liegenden Temperatur in Graphit und Metalldampf zerfallen, während der letztere wieder von amorpher Kohle zu Karbid gebunden wird. Schließlich aber verdampft das Metall, wenn keine amorphe Kohle mehr zugegen ist; die graphitierte Elektrode zeichnet sich daher auch durch geringen, leicht unter 1 % zu haltenden Aschengehalt aus.

Der Unterschied in der Angreifbarkeit von Anoden aus amorpher Kohle und aus Acheson-Graphit bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen ergibt sich aus der folgenden Uebersicht[3]).

Elektrolyt	Zur Oxydation der Anode wurden von der Stromarbeit verbraucht	
	bei Graphit	bei amorphen Kohlen
2-*n*-$NaOH$ von 20°	2 %	50—78 % (ausnahmsweise 14 %)
20 prozentige $NaCl$-Lösung von 60° und ohne Diaphragma	7,4 %	12—41 %
20 prozentige Schwefelsäure von 18°	94—96 %	85—97 %

Man sieht, in Schwefelsäure, wie natürlich auch in Sulfatlösungen, lassen sich Graphitanoden ebensowenig wie Anoden aus amorpher Kohle verwenden. In

[1]) Z. Elektroch. 7, 144.

[2]) Electrochemical Industry 1, 52—54 (1903). Vgl. auch Cl. L. Collins: Ueber die mechanische Bearbeitbarkeit von Graphit, ebenda 1, 27. In den letzten Jahren ist diese Fabrikation auch an mehreren Stellen mit Erfolg in Deutschland aufgenommen worden.

[3]) F. Foerster, Z. Elektroch. 8, 146 (1902).

Natronlauge und anderen alkalischen Lösungen sind sie dagegen mit Erfolg anwendbar, zumal gerade beim Acheson-Graphit die Kobaltimprägnierung sich als besonders wirksam erwiesen hat: bei 60° und $D_A = 0{,}033$ Amp./qcm ging dadurch der anodische Angriff von etwa 60% auf 6% herab, während das Anodenpotential um mehr als 0,5 Volt sank. Auch bei der Chloridelektrolyse zeigt Acheson-Graphit diese Vorzüge, welche noch dadurch gesteigert werden, daß die den chemischen Angriff begleitende mechanische Abbröckelung beim Acheson-Graphit verhältnismäßig gering ist.

Kapitel 12.

Anwendungen der Elektrochemie der Metalle.

1. Quantitative Bestimmung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse[1]).

Auf die Möglichkeit, die elektrolytische Abscheidung von Metallen zu deren quantitativer Bestimmung und Trennung nutzbar zu machen, hat zuerst WOLCOTT GIBBS[2]) und wenig später C. LUCKOW[3]) hingewiesen, und zwar letzterer besonders bei Gelegenheit eines von den Mansfelder Hütten zwecks Ausarbeitung einer einfachen und sicheren Kupferbestimmung erlassenen Preisausschreibens.

Es handelt sich dabei stets darum, daß man auf einer gewogenen Kathode, die aus Platin aber auch aus Quecksilber, Kupfer oder Messing bestehen kann, das zu bestimmende Metall quantitativ und frei von anderen in der Lösung anwesenden Metallen oder sonstigen Fremdstoffen in gut wägbarer Form abscheidet, während als Anode eine solche aus Platin dient. Dieses Gebiet der angewandten Elektrochemie ist sehr eifrig und vielseitig bearbeitet worden. Lediglich unter dem Gesichtpunkte, für jeden möglichen Fall elektroanalytische Verfahren zu suchen, ist hier eine große Fülle von Einzeltatsachen zunächst festgestellt worden; ihre theoretische Klärung ist erst später in Angriff genommen worden, aber auch heute noch keineswegs überall als vollendet anzusehen.

a) Theorie der quantitativen Abscheidung und Trennung der Metalle[4]).

Theoretisch handelt es sich hierbei um drei Fragen:

1. Welches sind die Bedingungen zur quantitativen Abscheidung der Metalle aus wässeriger Lösung eines ihrer Salze durch Elektrolyse?

2. Welches sind die Bedingungen, um ein quantitativ abgeschiedenes Metall auch in festhaftender, gut wägbarer Form auf der Kathode niederzuschlagen?

3. Wie ist vorzugehen, um Metalle quantitativ voneinander zu trennen?

Daß es sich hierbei, soweit der Kathodenvorgang benutzt wird, überhaupt nur um solche Metalle handeln kann, welche der Strom aus der verdünnten, wässerigen Lösung ihrer Salze regulinisch abscheidet, ist selbstverständlich.

[1]) Vgl. A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 6. Aufl. (1920), Berlin bei Julius Springer; B. NEUMANN, Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle, Halle bei W. Knapp, 1897; EDGAR F. SMITH, Electrochemical Analysis, 4. Aufl. Deutsch von A. STAEHLER, Leipzig bei Veit & Co., 1908. Trefflich findet sich Theorie und praktische Erfahrung vereinigt bei W. D. TREADWELL, Elektroanalytische Methoden, 1915, Berlin bei Gebr. Bornträger. Vgl. auch die Berichte über Elektroanalyse Z. Elektroch. **14**, 3 (1908); **15**, 232 (1909); **16**, 826 (1910).

[2]) Z. analyt. Ch. **3**, 334 (1864).

[3]) Dingl. polyt. Journ. **177**, 296 (1865); Z. analyt. Ch. **8**, 23 (1869).

[4]) Vgl. H. DANNEEL, Ber. d. intern. Kongresses f. angew. Chemie. Berlin 1903. IV, S. 675. F. FOERSTER, Z. angew. Ch. **19**, 1842, 1889 (1906); Z. Elektroch. **13**, 561 (1907).

α) Die Bedingungen für quantitative Abscheidung der Metalle, besonders der Einfluß des Elektrolyten auf diese.

Die Frage nach den Bedingungen der quantitativen Abscheidung eines Metalles ist nach dem, was wir oben (S. 357 u. f.) über die Abscheidbarkeit der Metalle aus wässeriger Lösung gesagt haben, dahin zu beantworten, daß die zur elektrolytischen Wasserstoffentladung unter den herrschenden Bedingungen erforderliche Arbeit niemals kleiner sein darf als diejenige zur Abscheidung des Metalles, solange dessen Konzentration noch oberhalb der Grenze seiner qualitativen Nachweisbarkeit liegt. Es muß also die für die Metallabscheidung aus wässeriger Lösung geltende Bedingung:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} + \eta_M \leqq \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p_{H^{\cdot}}} + \eta_H$$

erfüllt sein für alle Werte von p, dem osmotischen Druck der Metallionen in der Lösung, bei welchen das Metall in der Lösung mit den Mitteln der qualitativen Analyse noch nachgewiesen werden kann. Eine absolut vollständige Abscheidung eines Metalles aus wässeriger Lösung ist weder theoretisch möglich noch auch für die genauesten Analysen praktisch erforderlich. Die Grenzen der analytischen Nachweisbarkeit der Metalle sind sehr verschiedene. Sie versagen meist schon, wenn die Konzentration des Metallsalzes auf die Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-6} Grammatome im Liter herabgegangen ist.

Sehr oft kann man sich auch damit begnügen, daß die elektrolytische Ausfällung so weit getrieben ist, daß nur noch etwa 0,1 mg des Metalles in der Lösung verbleibt. Obige Formel lehrt, daß eine solche Grenze um so leichter zu erreichen sein wird, eine je höhere Konzentration sie für den in Lösung bleibenden Metallrest bedeutet, bzw. daß die Metallkonzentration, bei welcher die Abscheidung der letzten Anteile eines Metalles unter gegebenen Umständen aufhört, einer um so kleineren Gewichtsmenge des Metalles entspricht, je kleiner das angewandte Volumen des Elektrolyten ist. Man kann also gegebenenfalls durch Benutzung kleinerer Lösungsvolumina die Genauigkeit von Elektroanalysen erhöhen.

Für alle Metalle, welche für gleiche Ionenkonzentration erheblich positivere Potentiale geben als der Wasserstoff, für welche P also weit unter P_H liegt, und zugleich, soweit einfache Salze vorliegen, η_M vernachlässigt werden darf, ist obige Ungleichung auch für größere $H^{\cdot}$-Konzentrationen erfüllt: sie sind aus saurer Lösung quantitativ abscheidbar. Diese Möglichkeit besteht z. B. für Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut. Von diesen ist das Kupfer besonders leicht nicht nur praktisch vollständig, sondern auch in bequem wägbarer Form vom Strome niederzuschlagen. Es ist daher dasjenige Metall, bei dessen quantitativer Bestimmung die Elektrolyse am längsten und ausgiebigsten gebraucht wird.

Ist nach der Spannungsreihe ein Metall für den Fall, daß $p = p_{H^{\cdot}}$ ist, negativer als der Wasserstoff, so ist es nach obiger Formel auch aus saurer Lösung dennoch quantitativ abscheidbar, wenn in dieser auch $p_{H^{\cdot}}$ auf einem sehr kleinen Betrage gehalten wird, oder wenn η_H, die Ueberspannung des Wasserstoffs am abgeschiedenen Metalle, einen hohen, und η_M, der der Metallabscheidung entgegenstehende Reaktionswiderstand, einen kleinen Wert hat, oder wenn beide Bedingungen zugleich zutreffen. Auf Abscheidung aus wenigstens schwach saurer Lösung legt man oft deshalb besonderen Wert, weil aus völlig neutraler Lösung leicht auch kleine Mengen von Metalloxyden bzw. -hydroxyden an der Kathode sich niederschlagen.

Wir wollen, um die Erscheinungen bei der elektrolytischen Abscheidung eines unedleren Metalles etwas genauer zu verfolgen, von einer schwach sauren Sulfat-

lösung dieses Metalles ausgehen, welche, wie es der üblichen Ausführung quantitativer Metallbestimmungen entspricht, mäßig verdünnt, höchstens 0,1-normal in bezug auf das Metallsalz ist; als Elektroden seien, wie es fast stets der Fall ist, solche aus Platin benutzt. Der Strom scheidet dann, wenn zu Beginn der Elektrolyse die kathodische Stromdichte groß genug ist, daß die geringe Konzentration der Wasserstoffionen dem Bedarfe des Stromes nicht genügt, auf der Kathode das Metall der Lösung ab, und dieses bestimmt nun den Wert, welchen η_H und η_M zunächst annehmen. Man hat hier zwei Fälle zu unterscheiden: entweder ist η_M klein und η_H groß, oder umgekehrt; wenn auch noch andere Möglichkeiten denkbar sind, so sind sie doch bisher noch nicht beobachtet. Sollte im ersteren, bei Kadmium und Zink vorliegenden Falle, in welchem η_M vernachlässigt werden darf,

$$\frac{RT}{nF}\ln\frac{P}{p} < \frac{RT}{F}\ln\frac{P_H}{p_{H^\cdot}} + \eta_H$$

auch anfangs gelten, also die Wasserstoffentwicklung so erschwert sein, daß an der Kathode ausschließlich Metallabscheidung stattfände, so kann diese Sachlage doch nicht von Bestand sein. Denn wenn Metall an der Kathode abgeschieden, also p kleiner wird, entsteht an der Anode freie Säure, vermehrt sich also $p_{H^\cdot}$ im Elektrolyten und also auch an der Kathode, und nach kurzer Zeit wird

$$\frac{RT}{nF}\ln\frac{P}{p} = \frac{RT}{F}\ln\frac{P_H}{p_{H^\cdot}} + \eta_H .$$

Von jetzt ab teilt sich der Strom bei konstant gehaltener Stromstärke in die beiden Vorgänge der Metallabscheidung und der Wasserstoffentwicklung, und zwar zunächst so, daß die auf jeden entfallende Stromdichte für ihn das gleiche Kathodenpotential erfordert. Wenn aber die Konzentration des Metalles nur noch gering ist, kommt der größte Teil der Stromdichte auf die Wasserstoffentwicklung, und diese bestimmt jetzt allein, wie oben (S. 362) ausgeführt, das Potential. Dieses kann dann, gemäß der starken Abhängigkeit von η_H von der Stromdichte (S. 311), eine solche Höhe erreichen, daß selbst bei beträchtlichem $p_{H^\cdot}$ jedem Wert von p, der an oder über der Grenze qualitativer Nachweisbarkeit liegt, ein wenn auch kleiner Bruchteil der Stromdichte zukommen würde, der ihn in nicht allzulanger Zeit bis auf einen qualitativ nicht mehr nachweisbaren Betrag zu vermindern vermöchte. Sind solche Bedingungen erfüllt, so kann der Strom auch aus mineralsaurer Lösung ein unedles, also in Säure lösliches Metall quantitativ kathodisch abscheiden.

Das liegt beim Kadmium vor, von dem 0,1 g oder mehr mit etwa 0,3 Ampere auf einem 50 qcm bedeckenden Drahtnetz selbst aus einer durch freie Schwefelsäure 2-normalen Sulfatlösung quantitativ abzuscheiden ist. Dies hängt mit der bei gesteigerter Stromdichte besonders weit über das Potential $Cd\,/\,n\text{-}CdSO_4$ hinausgreifenden Ueberspannung des Wasserstoffs am Kadmium zusammen. Man darf aber nicht schließen, daß darum die elektrolytische Kadmiumbestimmung aus schwefelsaurer Lösung für alle Fälle gewährleistet sei. Wir sahen schon oben (S. 311), wie stark η_H von der Beschaffenheit der Oberfläche einer mit Kadmium überzogenen Kathode abhängig ist, an rauher um leicht 0,5 Volt niedriger sein kann als an glatter. Nun aber schlägt eine bestimmte Stromdichte die Metalle aus verdünnter Lösung lockerer nieder als aus konzentrierter. So kommt es, daß eine erheblich kleinere Kadmiummenge als die vorgenannte von 0,1 g *Cd* und mehr, z. B. 0,025 g *Cd*, die im gleichen Volumen wie jene gelöst ist, mit der gleichen Stromdichte zwar größtenteils, aber nicht quantitativ abgeschieden

wird[1]), auch wenn die Säurekonzentration 1,0- oder 0,1-normal ist. Die hierbei zu benutzenden, verkupferten Platinkathoden geben offenbar einen niedrigeren η_H-Wert, als wenn die gleichen kleinen Kadmiummengen auf vorher schon aus höherer Konzentration, also auf ein glattes und dichter abgeschiedenes Kadmium niedergeschlagen werden. Man kommt daher auch in solchem Falle zum Ziele, wenn man die Kathode zuvor aus stärkerer Kadmiumlösung mit diesem Metalle überzieht und die Abscheidung der letzten Kadmiumreste durch Steigerung von η_H mittels Anwendung einer erhöhten Stromdichte am Schlusse der Analyse durchführt, eine Maßnahme, die sich der Theorie gemäß zur Sicherung der quantitativen Abscheidung des Kadmiums überhaupt empfiehlt.

Anders liegt es beim Zink, das zwar (vgl. S. 361 und 364) auch aus verdünnterer Lösung bei Gegenwart freier Schwefelsäure leicht kathodisch niedergeschlagen wird, jedoch, da hier η_H nicht weit genug hinaufgeht [in 2-n-H_2SO_4 liegt η_H um etwa 0,2 Volt über $Zn / n\text{-}ZnSO_4$, für Cd aber η_H um 0,4 bis 0,6 Volt über $Cd / n\text{-}CdSO_4$[2])] selbst aus anfangs neutraler Sulfatlösung nicht quantitativ abgeschieden werden kann. Die Theorie lehrt aber, daß die Zinkbestimmung durchgeführt werden kann, wenn man η_H vergrößert oder $p_{H^\cdot}$ vermindert. Ersteres geschieht dadurch, daß man Quecksilber als Kathodenmaterial wählt und in solcher Menge anwendet, daß das abgeschiedene Zink darin gelöst bleibt; in der Tat hat sich hierauf ein Verfahren zur elektroanalytischen Bestimmung des Zinks aus schwefelsaurer Lösung begründen lassen[3]). Das gleiche erreicht man an einer starren Kathode, wenn man durch Zusatz von Natriumacetat die Wasserstoffionenkonzentration des Elektrolyten auf einem kleinen Betrage hält (S. 75); aber auch hier ist es erforderlich, daß die erste Zinkschicht die Kathode vollkommen eben und dicht bedeckt.

Der zweite der oben erwähnten Fälle, daß der Metallabscheidung ein beträchtlicher Widerstand η_M entgegensteht, während η_H keinen hohen Betrag besitzt, liegt für die Abscheidung des Nickels aus seiner Sulfatlösung vor. Trotzdem das Gleichgewichtspotential $Ni / n\text{-}NiSO_4$ um etwa 0,2 Volt weniger negativ ist als das des Kadmiums, kann Nickel aus irgend stärker saurer Sulfatlösung überhaupt nicht, bzw. nur ganz unvollständig abgeschieden werden. Seine quantitative Fällung gelingt aber aus anfangs neutraler Lösung, wenn man durch zeitweisen Alkalizusatz die anodisch frei werdende Säure größtenteils immer wieder abstumpft und so den Elektrolyten ganz schwach (etwa 0,01-n) sauer hält. Da η_M ansteigt, wenn p sinkt (Fig. 97), so geht die Bestimmung nur langsam zu Ende; aber, wie wir wissen (Fig. 96), wird η_M durch höhere Temperatur sehr vermindert; man kann daher die Bestimmung sehr erleichtern, wenn man sie z. B. bei 75° ausführt, eine Maßnahme, die man angesichts der in heißen Säurelösungen gesteigerten Lösungsgeschwindigkeit der Metalle schwerlich ohne weiteres vorausgesehen hätte[4]).

In solchen Fällen, in denen eine irgend erheblichere $H^\cdot$-Konzentration eine quantitative Metallfällung hindert oder stark verzögert, arbeitet man oft mit alkalischen Elektrolyten. Dazu ist aber erforderlich, daß das zu bestimmende Metall auch bei Gegenwart von Alkali in der Lösung bleibt. Da aber die Schwermetalle durch Alkalien in Gestalt ihrer Hydroxyde gefällt werden, kann dieses

---

[1]) A. BEYER, Dissert. Dresden 1906; vgl. auch W. D. TREADWELL, Elektroanalytische Methoden, S. 127.

[2]) A. BEYER, a. a. O.

[3]) L. KOLLOK und E. F. SMITH (Jour. Ann. Chem. Soc. 27, 1255 [1905]). Das Verfahren bietet bei seiner praktischen Durchführung dadurch Schwierigkeiten, daß das Zinkamalgam beim Waschen und Trocknen sich leicht oxydiert; vgl. T. S. PRICE, Trans. Faraday Soc. 3, 88 (1907); A. H. PARKER und F. C. FRARY, Z. Elektroch. 15, 240 (1909), W. BOETTGER, Ber. d. D. Chem. Ges. 42, 1824 (1909).

[4]) P. DENSO, Z. Elektroch. 9, 463 (1903); M. SCHADE, Dissert. Dresden 1912, S. 51 u. ff.

Mittel nur da angewandt werden, wo durch Komplexbildung die Hydroxyde in überschüssigem Alkali löslich sind, also wie bei Nickel und Kobalt nach NH_3-Zusatz, da diese mit Ammoniak komplexe Kationen, z. B. $[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ geben, oder bei Zink, welches mit Natron- oder Kalilauge komplexe Anionen $ZnO(OH)'$ bildet. Diese komplexen Ionen stehen ja stets mit ihren Bestandteilen, also den freien Metallionen im Gleichgewicht:

$$Ni(NH_3)_6^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + 6\,NH_3$$
$$ZnO(OH)' + H_2O \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 3\,OH'.$$

In unsere Formel ist dann für p der osmotische Druck eben dieser kleinen Konzentrationen von Metallionen einzusetzen, und man sieht, daß Alkalizusatz nur da zum Ziele führt, wo die Metallionenkonzentration durch ihn weniger stark vermindert wird, als die $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung. Für das Kation $Ni(NH_3)_6^{\cdot\cdot}$, welches nur bei starkem Ammoniaküberschuß in Lösung beständig ist, trifft dies ebenso zu wie für das Anion $ZnO(OH)'$, denn Nickel bzw. Zink können in der Tat leicht aus ammoniakalischer bzw. ätzalkalischer Lösung quantitativ gefällt werden. Für ammoniakalische Kadmiumlösungen ist dies auch unmittelbar festgestellt: das Abscheidungspotential des Cd aus ammoniakalischer Lösung hat sich nämlich um nur 0,2 Volt unedler gezeigt als das aus den neutralen Sulfatlösungen unter gleichen Bedingungen, während sich aus der Verminderung der $H^{\cdot}$-Konzentration durch den Ammoniakzusatz für das zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Potential eine Verschiebung um 0,5 Volt nach der unedlen Seite ergibt[1]. In der Tat kann aus ammoniakalischer Lösung die Hauptmenge des Cd ganz ohne Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden.

Während nur wenige Metalloxyde erheblich in Alkalien löslich sind, kann man stets Komplexsalze herstellen, aus deren Lösung Alkali kein Metallhydroxyd mehr fällt, oder welche an sich schon eine sehr kleine Wasserstoffionenkonzentration zulassen, wie z. B. das alkalisch reagierende Cyankali. Da zugleich, wie oben (S. 392) schon erwähnt, gerade aus Komplexsalzlösungen die Metalle in sehr schön dichter Form auf der Kathode sich abscheiden, hat man immer wieder die verschiedensten komplexen Metallsalze zur quantitativen elektrolytischen Metallbestimmung zu benutzen gesucht. In erster Linie stehen hier die Metalldoppelcyanide $K_xM(Cy)_y$; ihnen reihen sich an: die Sulfosalze, wie R_3SbS_4 oder R_2SnS_3, ferner die Metallverbindungen der oxalsauren, zitronensauren, weinsauren, pyrophosphorsauren Alkalien. In diesen Lösungen bestehen nun in der Tat die Bedingungen zur quantitativen Abscheidung vieler Metalle, für einzelne, z. B. das Eisen oder das Zinn, treten sie hier überhaupt erst ein. Allerdings hat man sich zu vergegenwärtigen, daß in solchen Lösungen die Metallionen stets im Gleichgewicht mit den Komplexionen und den komplexbildenden Anionen sich befinden, daß also unter Umständen bei großer Konzentration der letzteren auch bei erheblichem Metallgehalt der Lösung p so klein werden kann, daß die quantitative Abscheidbarkeit des betreffenden Metalles in solcher Lösung mindestens sehr erschwert ist; wird zugleich η_M beträchtlich, so kann sie sogar nahezu oder völlig aufhören. Letzteres ist z. B. bei den cyankalischen Lösungen von Kupfer oder Zink der Fall, und zwar um so mehr, je stärker das Cyankalium in der Lösung gegenüber dem Metallcyanid überwiegt. Trotzdem aber kann, wie die Erfahrung gelehrt hat, aus Cyankalilösungen sowohl Kupfer wie Zink bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ gefällt werden. Diese Abscheidung aber dauert hier sehr lange, und zwar wie sich gezeigt hat, deshalb, weil sie nur in dem Maße fortschreitet, wie der Strom an der Anode das Cyankali im Elektrolyten zerstört. Steigert man aber die Temperatur auf 75°, so wird η_M so vermindert (Fig. 85, S. 302), daß die Kupferabscheidung aus cyankalischer

[1] W. D. TREADWELL, Elektroanalyt. Methoden, S. 126.

Lösung schnell quantitativ durchführbar ist[1]), ohne daß erhebliche Anteile des Cyankalis zerstört werden. Aehnlich liegt es mit dem Nickel in seiner Komplexlösung in überschüssigem Ammoniumoxalat. Aus dieser kann es selbst bei hoher Stromdichte nur mit minimaler Stromausbeute abgeschieden werden. Da aber das Oxalat an der Anode zu Ammoniumkarbonat oxydiert wird, geht der Oxalatkomplex $Ni(C_2O_4)_2''$ in den Ammoniakkomplex $Ni(NH_3)_6^{\cdot\cdot}$ über, und erst aus diesem wird das Nickel leicht abgeschieden; eine Temperatursteigerung wirkt hier in erster Linie dadurch, daß sie die Oxydation des Oxalatkomplexes beschleunigt[2]).

Andererseits bringen die Salzzusätze, welche oft zur Erreichung der Komplexbildung in großem Ueberschuß anzuwenden sind, mancherlei Störungen mit sich. Das Cyankalium löst in kleiner Menge das Platin der Anode, welches, wenigstens wenn die Elektrolyse lange andauert, in merklicher Menge in den Kathodenniederschlag mit übergeht[3]), aus zitronensaurer, weinsaurer oder oxalsaurer Lösung fallen Nickel oder Eisen kohlenstoffhaltig aus (S. 383), so daß z. B. die *Ni*-Bestimmungen aus der Oxalatlösung immer zu hohe Werte geben[4]). Das gleiche liegt vor für die Metallabscheidungen aus komplexen Pyrophosphaten, wo die Gefahr des Ueberganges von Phosphor in das Metall besteht, und ähnlich ist das aus Sulfosalzlösungen abgeschiedene Antimon um etwa 1,6 bis 2,5 % seines Gewichtes zu schwer, da es schwefel- und sauerstoffhaltig ist[5]).

Man wird daher mit Nachdruck betonen müssen, was ja eigentlich selbstverständlich ist, aber trotzdem oft genug nicht beachtet ist, daß man in der Elektroanalyse Komplexsalze stets vermeiden soll, wo sie nicht unbedingt erforderlich sind bzw. sich nicht als unbedenklich erwiesen haben. Von den praktisch für quantitative Fällung auf der Kathode meist in Frage kommenden Metallen, Silber, Quecksilber, Kupfer, Kadmium, Kobalt, Nickel, Zink, Antimon, Wismut und Zinn können alle, mit Ausnahme des letztgenannten, aus einer leicht herstellbaren Lösung eines ihrer einfachen Salze quantitativ durch Elektroanalyse abgeschieden werden, wenn man die $H^{\cdot}$-Konzentration in der Lösung der Natur des zu bestimmenden Metalles anpaßt. Um dies zu erreichen, bedarf es keiner anderen Zusätze zum Elektrolyten als der gewöhnlichen Alkalien, Ammoniak oder Natronlauge[6]). Unter den einfachen Salzen sind die Sulfate am zweckmäßigsten, weil sie kathodisch und anodisch keine merklichen Veränderungen erleiden; sie bilden den geeignetsten Elektrolyten für die elektroanalytische Abscheidung von Silber, Kupfer, Kadmium, Kobalt, Nickel, Zink Antimon, also fast allen vorgenannten Metallen[7]). Allein für das Zinn ist man auf Komplexsalze (Oxalat oder Sulfosalz) angewiesen; das hat sich hier auch als unbedenklich nachweisen lassen, weil dieses Metall aus Oxalatlösung kohlenstofffrei, aus seiner Sulfosalzlösung schwefelfrei abgeschieden wird.

Von anderen einfachen Salzen ist in bezug auf die Nitrate und Chloride hervorzuheben, daß ihre Anionen selbst Depolarisatoren für Wasserstoff sind oder

---

[1]) F. Spitzer, Z. Elektroch. **11**, 406 (1905); A. Fischer, Z. angew. Ch. **20**, 136 (1907); F. Foerster und A. Brunner, Z. Elektroch. **13**, 563 (1907).

[2]) J. Frueh, Dissert. Dresden, 1911, S. 25—34.

[3]) F. Spitzer a. a. O., Anna L. Flanigen, Jour. Am. Chem. Soc. **29**, 455 (1907).

[4]) A. Thiel und A. Windelschmidt, Z. angew. Ch. **20**, 1137 (1907).

[5]) Vgl. oben S. 384 und unten S. 480.

[6]) S. erste Aufl. dieses Buches S. 235 und Z. angew. Ch. **19**, 1842 (1906).

[7]) Daß Silber aus Sulfatlösung besser zu bestimmen ist als aus Nitratlösung, hat O. Brunck, Z. angew. Ch. **24**, 1903 (1911), gezeigt. Für Antimon hat H. J. S. Sand, Jour. Chem. Soc. **93**, 1572 (1908), gezeigt, daß es aus seiner heißen Lösung in starker Schwefelsäure quantitativ durch Elektrolyse zu bestimmen ist; C. Hallmann, Dissert. Aachen 1911, S. 56—61, fand dabei um etwa 0,3 % vom vorhandenen Antimon zu kleine Werte; eine Erklärung der Abweichung beider Angaben ist noch nicht zu geben.

solche bilden können. Indem solche die Wasserstoffentladung erleichtern, P_H herabsetzen und damit das für diese erforderliche Potential erniedrigen, sind sie im allgemeinen für die quantitative Metallabscheidung ungünstig. Besonders stark depolarisierend wirkt freie Salpetersäure; schwächer wirken ihre Salze; bei verhältnismäßig niedrigen Potentialen entstehen dabei, zumal aus HNO_3, salpetrigsaure Verbindungen oder Ammoniak.

Salpetersäure wirkt also für quantitative Metallabscheidung, wie man im Sinne unserer Formel auch sagen kann, so, als ob $p_{H'}$ sehr vergrößert würde, also als ob der Elektrolyt außerordentlich viel stärker sauer wäre, als er wirklich ist; die aus schwefelsaurer Lösung so leicht mögliche Bestimmung des Kadmiums ist es deshalb nicht mehr, wenn statt der dabei zulässigen freien Schwefelsäure die äquivalente Menge freier Salpetersäure in der Lösung zugegen ist. In ammoniakalischer Nickelnitratlösung kann durch Anwesenheit von Nitrit die Nickelabscheidung mißlingen [1]). In das gleiche Gebiet gehört es, daß manchmal Chloride, deren Anwesenheit man im sauren Elektrolyten mit Rücksicht auf die Chlorentwicklung tunlichst vermeidet, auch in alkalischer Lösung die Metallabscheidung stören. In schwach alkalischer Lösung bilden nämlich die anodisch entladenen Cl' reichlich das an der Kathode stark depolarisierend wirkende Hypochlorit, während in stärker alkalischer Lösung fast ausschließlich das an der Kathode meist nicht zu reduzierende Chlorat entsteht (vgl. Kap. 14, B, 2, a, γ). Deshalb ist Nickel in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Chlorid nur dann schnell und quantitativ abscheidbar, wenn das freie Ammoniak im großen Ueberschuß vorhanden ist [2]). Als ein weiterer gelegentlich sehr störend wirkender Depolarisator seien Alkalipolysulfide genannt, deren Auftreten die sonst leicht zu erreichende quantitative Abscheidung von Antimon und Zinn aus Sulfosalzlösungen beeinträchtigt und durch Cyankalium unter Bildung von Rhodankalium verhindert wird [3]). Diese und ähnliche, früher in ihrem Zusammenhange kaum zu verstehenden Dinge sind also an der Hand der NERNSTschen Theorie ohne weiteres zu übersehen.

Im Wesen der Wirksamkeit der Depolarisatoren liegt es, daß sie allmählich aus dem Elektrolyten verschwinden, sofern sie nicht, wie die Polysulfide oder Hypochlorite, an der Anode immer neu gebildet werden. In jedem Falle befinden sie sich in zeitlich veränderlicher Konzentration im Elektrolyten, und hierdurch kommen neue Komplikationen und Unsicherheiten zustande. Die Forderung, tunlichst Sulfatlösungen zur Elektroanalyse zu benutzen, erhält hierdurch eine weitere Stütze.

β) *Die Bedingungen, unter denen quantitative Metallabscheidung in dichter Form erfolgt, insbesondere der Einfluß von Stromstärke bzw. Stromdichte.*

Ein elektrolytisch zu bestimmendes Metall ist nicht nur quantitativ, sondern auch in sicher und gut wägbarer Form, also dicht und festhaftend, auf der Kathode niederzuschlagen. Die größere Zahl der hier in Betracht kommenden Metalle, wie Kupfer, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Nickel, genügen im allgemeinen diesem Erfordernis. Immerhin neigen sie bald weniger, bald mehr dazu, in pulveriger, schwammiger oder abblätternder, jedenfalls nicht auf der Kathode festhaftender Form, sich abzuscheiden, wenn ihre Konzentration dicht an der Kathode sehr klein geworden ist im Verhältnis zur angewandten Stromdichte, also die Grenzstromdichte überschritten wird und zugleich reichliche Wasser-

[1]) A. THIEL, Z. Elektroch. **14**, 201 (1908).
[2]) F. OETTEL, Z. Elektroch. **1**, 192 (1894).
[3]) A. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. [3] **23**, 292 (1900).

stoffentwicklung die Metallabscheidung begleitet (S. 387). Andere Metalle, wie Silber, Blei, Zinn, zeigen dagegen in den Lösungen vieler ihrer einfachen Salze eine sehr große Neigung, in einzelnen, lockeren Kristallen sich abzuscheiden, so daß in solchen Fällen jene Schwierigkeiten in allen bei der Elektroanalyse in Betracht kommenden Konzentrationen der fraglichen Salze hervortreten.

In beiden Fällen begegnet man ihnen sehr wirkungsvoll durch Benutzung der verschiedensten komplexen Salze, in deren Lösungen auch die am stärksten zur Bildung von Einzelkristallen neigenden Metalle sich leicht dicht und glatt abscheiden lassen, und auch bei abnehmender Konzentration des Metallsalzes der Eintritt pulveriger oder schwammiger Niederschläge meist viel leichter zu vermeiden ist. Deshalb hat sich die Entwicklung der elektroanalytischen Arbeitsweisen lange Zeit in der Richtung bewegt, daß für die Lösungen der verschiedensten Komplexsalze, Oxalate, Tartrate, Sulfosalze, Pyrophosphate, Cyanide usf., die Bedingungen gesucht wurden, welche zur quantitativen Metallabscheidung aus ihnen geeignet wären. Wenngleich auf diesem Wege unzweifelhaft Erfolge erreicht wurden, so sind diese doch, wie erörtert, so oft auf Kosten der Genauigkeit der Analysen oder mindestens der Uebersichtlichkeit der dabei mitwirkenden Vorgänge erzielt worden, daß ein wirklicher Fortschritt auf diesem Wege nur ausnahmsweise erreicht worden ist. Letzteres trifft zu für die Bestimmung des Zinns, wo einerseits eine besonders große Neigung zu einseitigem, nadligem Auswachsen der aus einfachen Salzen zu erhaltenden Niederschläge besteht, andererseits, wie schon erwähnt, die zur Elektroanalyse zu benutzenden Komplexsalze gerade einmal störungsfrei arbeiten. Auch der absichtliche Zusatz von kathodischen Depolarisatoren, wie z. B. von Salpetersäure zu Kupfersulfatlösungen, verfolgte den Zweck, die lockere Abscheidung der letzten Metallmengen in eine dichte zu verwandeln; dies ist möglich, weil unter diesen Umständen die Wasserstoffentwicklung zu vermeiden ist und zugleich doch die $H^{\cdot}$-Entladung so vermehrt ist, daß die auf die Metallabscheidung entfallende Stromdichte hinreichend vermindert ist; aber auch hier führt man, wie erwähnt, beträchtliche neue Störungen ein.

Es bietet sich aber noch ein anderer Weg zur Beseitigung der erörterten Schwierigkeiten, wenigstens soweit diese auf einem unzweckmäßigen Verhältnis zwischen der an der Kathode eintretenden Verdünnung des Elektrolyten und der Stromdichte beruhen: man sucht dieses Verhältnis in zweckmäßigen Grenzen zu halten. Soweit die Metallabscheidung in ungünstiger Form auch aus konzentrierterer Lösung auftritt, kann natürlich dieser Weg nicht zum Ziele führen. Immerhin aber hat er sich für die meisten zur elektroanalytischen Bestimmung geeigneten Metalle als gangbar erwiesen; auch auf die Bestimmung des Silbers hat er sich ausdehnen lassen, da sich gezeigt hat, daß seine in Nitratlösungen hervortretende Neigung zur Bildung lockerer Kristalle ganz zurücktritt, wenn man auch hier, zumal heiße, Sulfatlösung als Elektrolyt wählt[1]). In der Richtung der Ausgestaltung der Arbeitsweisen zur Erzielung fester Metallniederschläge aus einfachen Salz-, vornehmlich Sulfatlösungen durch Regelung des Verhältnisses zwischen der Stromdichte und der dicht an der Kathode bestehenden Metallkonzentration hat sich, bald mehr bald weniger zielbewußt, die neuere Entwicklung der Elektroanalyse bewegt.

Die für eine Metallfällung erforderliche Stromstärke ist durch die jeweils an der Kathode vorhandene Menge des abzuscheidenden Metalles bestimmt. Ist diese nur neben einer das gleiche Kathodenpotential wie die Metallabscheidung voraussetzenden Wasserstoffentwicklung möglich, so kommt auch auf diese ein Stromstärkebetrag; da sie meist der Größenordnung nach eine ähnliche Stromdichte

---

[1]) S. Fußnote 7, S. 459.

wie jene verlangt, ist das Gesamterfordernis der Stromstärke dann ein meist kleines Vielfaches dessen, was die Metallabscheidung allein beanspruchen würde. Will man diesem sich tunlichst anpassen, so müßte die Stromstärke, wenn der zu benutzende Elektrolyt etwa wenige Zehntelgramm Metall in 100 ccm enthält, anfangs beträchtlich sein, aber sehr bald eine starke, allmählich immer langsamere Verminderung erfahren, in dem Maße, als die durch Ueberführung und Diffusion nach der Kathode gelangende Menge der Metallionen mit deren Gesamtkonzentration abnimmt, und mit dieser gegen Null konvergieren (vgl. Fig. 81, S. 291). Kann man in solcher Weise die Stromstärke dem wirklichen Erfordernis tatsächlich anpassen, so ist die Gefahr, daß die letzten Mengen des abgeschiedenen Metalles locker ausfallen, vermieden, da dies immer nur dann geschieht, wenn die Stromdichte erheblich größer ist, als sie von der Metallabscheidung zu befriedigen ist.

Da man die jeweils dicht an der Kathode vorhandene Metallkonzentration nicht kennt, so erscheint der von der Theorie angezeigte Weg auf den ersten Blick kaum wirklich gangbar. Diese Konzentration beherrscht aber das zur Abscheidung des Metalles erforderliche Kathodenpotential. Beobachtet man dieses während des Stromdurchganges und regelt die Stromstärke so, daß es den der quantitativen Abscheidung des Metalles eben noch genügenden, am besten von Fall zu Fall empirisch zu bestimmenden Wert nicht weit überschreitet, so hat man im *Arbeiten mit begrenzt gehaltenem Kathodenpotential* die rationellste, freilich auch in Hinsicht auf die erforderlichen Apparate umständlichste Anordnung einer, eine gute Form der Metallabscheidung gewährleistenden Elektroanalyse.

Freilich wäre man hierbei zunächst auf eine recht lange Zeitdauer angewiesen, da die freiwillige Diffusion der letzten Metallmengen aus dem Elektrolyten nach der Kathode nur träge vor sich gehen kann. *Jedes Mittel, welches die Diffusion der Metallionen nach der Kathode beschleunigt, wird die Elektrolysendauer abkürzen.* Hierzu bietet sich nun nach dem, was früher (S. 281 und 288) hierüber theoretisch dargetan wurde, mannigfache Wege: Steigerung des Diffusionsquerschnittes, des Diffusionskoeffizienten und des Konzentrationsgefälles.

Das erstere wird erreicht durch die richtige Wahl der *Form der Elektroden*, dadurch daß Anode und Kathode möglichst symmetrisch zueinander stehen und möglichst vollständig die Höhe bzw. den Querschnitt des Elektrolyten ausfüllen, und vor allem dadurch, daß die Kathode eine möglichst große, von allen Seiten gleich leicht dem Elektrolyten zugängliche Oberfläche hat. Dies geschieht am besten durch Benutzung von Drahtnetzen als Kathoden, wie sie durch H. Paweck[1]) und namentlich durch Cl. Winkler[2]) in die Elektrolyse eingeführt sind. Wenn solche Drahtnetze, wie es meist üblich ist, aus etwa 0,02 cm starken Drähten bestehen und etwa 100 Maschen auf 1 qcm besitzen, so haben wir eine wirksame Elektrodenfläche, welche etwa doppelt so groß ist wie die, welche das aufgerollte Netz bedecken würde; infolge der Streuung der Stromlinien an den dünnen Drähten sind diese allseitig und auch annähernd gleichmäßig für den Stromdurchtritt verfügbar.

Die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten geschieht, wie wir wissen, durch *Temperatursteigerung*; die Benutzung erhitzter Lösungen ist daher auch bei der Elektrolyse einfacher Salzlösungen vielfach zweckmäßig (vgl. S. 458 u. f.).

Die Steigerung des Konzentrationsgefälles nach der Kathode hin kann man dadurch erreichen, daß man [was wir auch aus anderem Grunde oben (S. 455)

[1]) Chem. Ztg. **24**, 855 (1898).
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 2192 (1899).

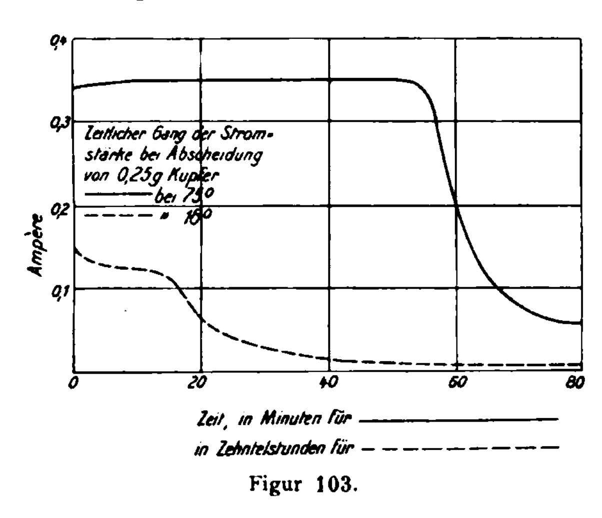
schon als vorteilhaft erkannten] die abzuscheidende Metallmenge in einem möglichst kleinen Elektrolytvolumen löst und in diesem den Diffusionsweg tunlichst verkürzt; dies haben z. B. TH. RICHARDS und H. BISBEE[1]) dadurch erreicht, daß sie zwei konaxial ineinander gesetzte Platintiegel als Elektroden benutzten und dem Elektrolyten nur den schmalen Ringraum zwischen beiden anwiesen. Am besten aber wird das Ziel erreicht durch kräftige mechanische Bewegung des Elektrolyten während der Metallabscheidung, wodurch es gelingen kann, diese in wenigen Minuten zu vollenden. Die Arbeitsweise mit bewegtem Elektrolyten, die schon 1886 von v. KLOBUKOW[2]), später in noch unvollkommener Weise von DENSO[3]) benutzt wurde, ist systematisch zuerst von GOOCH und MEDWAY[4]), sowie von EXNER[5]), dann auch von R. AMBERG[6]), von A. FISCHER und R. J. BODDAERT[7]), E. F. SMITH u. a. für die Elektroanalyse erfolgreich angewandt worden. Mit der Benutzung begrenzter Kathodenpotentiale und von Drahtnetzelektroden hat H. J. S. SAND[8]) das Arbeiten mit bewegtem Elektrolyten vereinigt. Er hat so die theoretisch vollkommenste Arbeitsweise für die Elektroanalyse angegeben und ihre Brauchbarkeit gerade auch für nichtkomplexe Elektrolyte nachgewiesen. Auf diesem Wege ist ihm A. FISCHER[9]) gefolgt. Dieses Verfahren kommt der Natur der Sache nach vor allem in solchen Fällen in Betracht, in denen die Metalle auch aus sehr verdünnter Lösung mit kleiner Gesamtstromdichte noch abgeschieden werden können, also bei den edleren Metallen *Cu*, *Bi*, *Sb* oder für *Cd* in schwach essigsaurer Lösung oder für *Ni* in heißer ammoniakalischer Lösung.

Da es für den Erfolg der Arbeitsweise mit begrenztem Kathodenpotential wesentlich darauf ankommt, die letzten Anteile des Metalles ohne starke Mitentwicklung von Wasserstoff abzuscheiden, kann man dieses Verfahren dadurch in der Ausführung einfacher gestalten, daß man mit begrenzter Klemmenspannung arbeitet. Man benutzt dabei eine Stromquelle, deren Spannung zur quantitativen Abscheidung des Metalles, nicht aber zur Wasserstoffentwicklung an ihm ausreicht. So genügt z. B. die Klemmenspannung des Bleisammlers, 2,0 Volt, zur quantitativen und völlig glatten Kupferabscheidung aus Sulfatlösung[10]). Denn die Zersetzungsspannung dieses Salzes liegt für 1-n-$CuSO_4$ bei 1,45 Volt, für eine 10^{-6}-n-Lösung, in der *Cu* mit Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisbar wäre, höchstens um $6 \times 0{,}029 = 0{,}174$ Volt höher, während selbst bei 2,0 Volt an einer größeren Kupferkathode gegenüber Platin noch keine Wasserstoffentwicklung sichtbar ist. Aehnlich kann Wismut aus seiner Nitratlösung mit dem Bleisammler[11]), Silber aus seiner Sulfatlösung mit dem Edisonsammler (1,36 Volt)[12]) gut quantitativ abgeschieden werden. Da unter solchen Umständen die Spannung nicht ausreicht, um bei Beginn der Elektrolyse eine Stromstärke zu liefern, welche zur sofortigen Abscheidung der größten Menge des an der Kathode vorhandenen Metalles genügt, so ist hier die Stromstärke anfangs kleiner als da, wo man lediglich das Kathodenpotential auf einer eben zulässigen

---

[1]) Jour. Am. Chem. Soc. **26**, 530 (1904).
[2]) Vgl. A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 6. Auflage S. 107.
[3]) Z. Elektroch. **9**, 463 (1903).
[4]) Am. Jour. of Sc. **15**, 320 (1903); Z. anorg. Ch. **35**, 414 (1903).
[5]) Jour. Am. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); vgl. auch JULIA LANGNESS, ebenda **29**, 459 (1907).
[6]) Z. Elektroch. **10**, 385 u. 853 (1904).
[7]) Z. Elektroch. **10**, 945 (1904).
[8]) Jour. Chem. Soc. **92**, 373 (1907); **93**, 1572 (1908); Trans. Faraday Soc. **5**, 159.
[9]) Z. Elektroch. **13**, 469 (1907).
[10]) P. DENSO, Z. Elektroch. **9**, 463 (1903); F. FOERSTER, Z. angew. Ch. **19**, 1890 (1906).
[11]) O. BRUNCK, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 1871 (1901).
[12]) O. BRUNCK, Z. angew. Ch. **24**, 1993 (1911).

Höhe hält, und bleibt hier auch, da eben die Metallkonzentration an der Kathode zunächst größer ist, als sie die tatsächlich eintretende Stromstärke braucht, so lange konstant, wie dieser Zustand dauert. Auch hier wird man durch Benutzung von Drahtnetzelektroden und besonders durch Heißhalten des Elektrolyten die Bestimmung erleichtern und ihre Dauer sehr abkürzen. Die Wirkung einer Temperatursteigerung von 18° auf 75° auf den zeitlichen Gang der Stromstärke bei der quantitativen Abscheidung von 0,25 g Kupfer aus saurer Sulfatlösung lehrt Figur 103; die Abscheidung ist beendet, wenn der Strom eine kleine Reststromstärke angenommen hat (S. 304 u. 344). In den Bestimmungen der Metalle mit begrenzter Klemmenspannung haben wir die in bezug auf Apparatur einfachste und eine zugleich den theoretischen Anforderungen gut entsprechende Arbeitsweise.



Figur 103.

Freilich hat auch diese ein auf solche Fälle beschränktes Anwendungsgebiet, in denen nicht schon die Natur des Metalles eine erhebliche Mitabscheidung des Wasserstoffs, zumal mit seinen zuletzt ausfallenden Mengen, erheischt. Im entgegengesetzten Falle ist man auf ein Arbeiten mit konstanter Stromstärke angewiesen. In solcher Weise hat man früher die Elektroanalyse ausschließlich betrieben. Wendet man einen Strom von Bruchteilen des Ampere an, wie es meist geschieht, so ist der größte Teil der zu bestimmenden, meist 0,2 g nicht übersteigenden Metallmenge sehr bald niedergeschlagen, aber der Rest geht langsam unter immer zunehmender Wasserstoffentwicklung und mit sehr geringer Stromausnutzung aus der Lösung heraus. Wieviel Zeit dazu ungefähr erforderlich ist, kann nur empirisch festgestellt werden, doch hängt dies von so vielen, schlecht kontrollierbaren Umständen ab, daß man nicht unterlassen soll, auch nach Verlauf der als zweckmäßig ermittelten Zeit durch eine Probe festzustellen, ob wirklich das zu bestimmende Metall im Elektrolyten nicht mehr nachweisbar ist. Zum Unterschiede hiervon zeigt bei der Arbeitsweise mit konstant gehaltener Spannung der Strom selbst das Ende der Bestimmung dadurch an, daß seine Stärke auf ein Minimum herabgeht.

Bei konstanter Stromstärke wird für alle Metalle, welche aus verdünnter Lösung durch höhere Stromdichte in lockerer Form abgeschieden werden, dieser Zustand dann eintreten, wenn an der Kathode die Metallkonzentration durch Verarmung genügend weit zurückgegangen ist. Dies wird, wenn man die Elektrolyse ganz sich selbst überläßt, bei einer um so höheren Metallkonzentration, also bei einer um so größeren im Elektrolyten noch vorhandenen Metallmenge der Fall sein, je höher die Stromdichte ist. Der gesamte Rest wird jetzt locker abgeschieden und kann in größeren oder kleineren Anteilen beim Waschen der Kathode von dieser abfallen. Je kleiner die Stromdichte ist, um so geringer wird die lockere Metallmenge sein, um so eher wird sie von dem zuvor abgeschiedenen Metalle festgehalten werden. So kann man durch empirische Auswahl der Stromdichte die Form und die Festigkeit beeinflussen, in welcher ein Metall mit konstanter Stromstärke quantitativ abgeschieden wird. Daß hier mancherlei Unsicherheiten mit in Kauf zu nehmen sind, liegt auf

der Hand; gerade ihre Beseitigung wurde vielfach durch Anwendung der Komplexsalze angestrebt.

Zweckmäßiger verwendet man neben der Wahl der geeigneten Stromdichte wieder die oben angegebenen Mittel zur Beförderung und Regelung der Diffusion nach der Kathode, also zur Verminderung der Verarmung der Metallionen an dieser; gerade für das Arbeiten mit konstanter Stromdichte sind diese zuerst angewandt worden.

Schon die Benutzung von Drahtnetzen allein hat sich als wertvoll in der Richtung erwiesen, daß sie das Festhaften von Metallniederschlägen an der Kathode sehr fördert. So gelingt die Abscheidung des Kupfers aus Sulfatlösung, bei der an massiven Elektroden die letzten Anteile des Metalles nicht mehr festhaften, an Drahtnetzen ohne Schwierigkeit selbst bei höherer Stromdichte als dort[1]); die elektrolytische Zinkbestimmung, die an massiven Elektroden durch Schwammbildung sehr unsicher war und nicht anders als mit konstanter Stromstärke durchführbar ist, ist allein durch Einführung der Drahtnetzelektrode zu einer ganz zuverlässigen geworden[2]); auch die elektrolytische Bestimmung des Wismuts ist erst durch Benutzung der Drahtnetzkathoden brauchbar geworden.

Noch weit höhere Stromdichten und zugleich eine sehr abgekürzte Analysendauer kann man erreichen, wenn man wieder den Elektrolyten lebhaft bewegt. Je stärker die Elektrolytbewegung ist, um so höhere Stromdichten darf man anwenden, ohne eine lockere Metallabscheidung in störendem Umfange befürchten zu brauchen. So kann man Kupfer aus Kupfersulfatlösung mit 3 Ampere in 10 Minuten abscheiden, wenn der heiße Elektrolyt durch einen mit etwa 1000 Umdrehungen in der Minute laufenden Rührer bewegt wird, während der ruhende Elektrolyt von gewöhnlicher Temperatur für einen gut haftenden Kupferniederschlag nicht viel mehr als 0,5 Ampere an derselben Kathode zuläßt und dann eine Abscheidungsdauer von mehreren Stunden erfordert. Die Verkürzung der Elektrolysendauer beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke in bewegtem Elektrolyten wird um so beträchtlicher sein, mit je besserer Stromausbeute das Metall auch noch aus verdünnterer Lösung bei höherer Stromdichte abgeschieden wird. Dies ist für die einfachen Salze oft in stärkerem Maße der Fall als für komplexe Salze; bei diesen ist daher diese Arbeitsweise meist weniger wirksam als bei jenen.

Neigt ein Metall dazu, noch bevor seine Konzentration an der Kathode eine sehr kleine geworden ist, bei etwas höherer Stromdichte pulverig auszufallen, so führt auch bei lebhaft bewegtem Elektrolyten die Anwendung einer konstanten Stromdichte zu keinem dichten Niederschlage; dies liegt immer vor für die Abscheidung von Wismut oder für die von Antimon aus schwefelsaurer Lösung. Dann ist man darauf angewiesen, unter tunlichster Verminderung der kathodischen Verarmung, also mit Drahtnetzkathoden und mit erwärmtem Elektrolyten, mit begrenztem Kathodenpotential oder begrenzter Spannung zu arbeiten.

γ) Die Bedingungen zur quantitativen Trennung zweier Metalle durch Elektrolyse.

Die beiden Wege, welche für die quantitative Bestimmung der Metalle aus wässeriger Lösung, d. h. in letzter Linie ihre Absonderung von den neben ihnen befindlichen Wasserstoffionen, zu beschreiten waren, kommen auch in Betracht, wenn gleichzeitig mehrere Metalle vorhanden sind, und das edlere vor dem unedleren und frei von diesem abgetrennt werden soll.

D i e A r b e i t m i t k o n s t a n t e r S p a n n u n g, und zwar k o n s t a n t e r K l e m m e n s p a n n u n g, ist auf dieses Problem eher angewendet worden als

[1]) Cl. Winkler, a. a. O.
[2]) H. Paweck, a. a. O.; vgl. auch F. Spitzer, Z. Elektroch. **11**, 394 u. ff. (1905).

auf die Metallbestimmung selbst, nämlich schon 1883 von M. KILIANI; doch ist das Wesen des Verfahrens theoretisch erst von H. FREUDENBERG[1]) auf LE BLANCS Anregung klargestellt worden. Man wählt eine Badspannung und hält sie während der Elektrolyse aufrecht, welche genügt zur Abscheidung des gewünschten Metalles M_1, aber nicht dazu ausreicht, auch das nächst negativere in der Lösung vorhandene Metall M_2 niederzuschlagen. Damit dann die Trennung eine quantitative wird, muß das Gleichgewichtspotential von M_1, der Betrag $\varepsilon_1 = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1}$, für alle analytisch nachweisbaren Werte von p_1 weniger negativ sein als $\varepsilon_2 = \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2}$ für den in der Lösung herrschenden Betrag von p_2 des zweiten Metalles M_2; ersteres muß durch die Badspannung zu erreichen sein, letzteres nicht. Je weiter die beiden Potentiale für gleiche Werte von p_1 und p_2 auseinander liegen, wobei sie die Werte ε_1' und ε_2' haben mögen, um so eher ist diese Bedingung erfüllt; man sieht aber auch, daß das Verfahren keine allgemeine Bedeutung hat. Es hat diese namentlich nicht für die Lösungen vieler Komplexsalze, da manchmal das positivere Metall (z. B. *Cu*, *Ag*, *Au*) stärker komplexe Anionen liefert als das negativere (*Zn*, *Cd*), also p_1 dann bei gleicher Gesamtkonzentration sehr viel kleiner ist als p_2, und daher ε_1' und ε_2' einander sehr nahe kommen[2]). In Cyanidlösungen kann sogar die schon aus der Lage der Gleichgewichts- und Abscheidungspotentiale hervorgehende Verschiebung der Metalle soweit gehen, daß das Kadmium quantitativ abzuscheiden ist, während Kupfer völlig in Lösung bleibt (S. 302 u. 303); bei 2,6 Volt (zwei hintereinander geschalteten Edisonakkumulatoren) und bei Gegenwart von 5 g überschüssigem KCN in 100 ccm ist dies bei gewöhnlicher Temperatur möglich.

Wenn die Werte von ε_1' und ε_2' genügend weit auseinander liegen, um das Verfahren möglich zu machen, wird man die anzuwendende Klemmenspannung möglichst weit über der Zersetzungsspannung des Salzes von M_1 und nahe unter derjenigen des Salzes von M_2 wählen, um für den Summanden JW, also für die zu erreichende Stromstärke, einen tunlichst hohen, und für die Zeitdauer der Bestimmung einen möglichst niederen Betrag zu erhalten.

Da die Zersetzungsspannung von $CdSO_4$, $NiSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$ in 1-*n*-Lösung über 2,0 Volt liegt, kann das oben beschriebene Verfahren zur Kupferbestimmung mit Hilfe der Spannung des Bleisammlers gleichzeitig auch zur Trennung des *Cu* von *Cd*, *Ni*, *Fe*, *Zn* benutzt werden. Aehnlich kann mit Hilfe begrenzter Klemmenspannung Silber von Kupfer sowohl in Sulfatlösung als auch in Cyanidlösung getrennt werden.

Vielseitiger ist auch hier wieder das Arbeiten mit begrenztem Kathodenpotential und lebhafter Elektrolytbewegung, das gerade auf dem Gebiete der Metalltrennungen seine hauptsächliche Verwendung findet. Das dabei innezuhaltende Potential muß dabei den oben für die Trennung gegebenen Bedingungen entsprechen; wieweit es sich über das Gleichgewichtspotential des edleren Metalles in seiner 1-*n*-Sulfatlösung bzw. über das Potential der bei den Messungen anzuwendenden Bezugselektrode erheben darf, ist für jedes Metallpaar empirisch festzustellen. Nach diesem Verfahren lassen sich einige auf anderem Wege nicht durchführbare Trennungen gut bewerkstelligen, wie die kleiner Kadmiummengen von größeren Zinkmengen in essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung[3]).

---

[1]) Z. phys. Ch. **12**, 97 (1893).

[2]) Vgl. J. E. ROOT, Jour. Phys. Chem. **7**, 428 (1903); insbesondere auch die die Cyanidlösungen betreffenden Versuche bei A. BRUNNER, Dissert. Zürich 1907, S. 64—73 und 83 bis 84.

[3]) H. J. S. SAND, a. a. O.

Das zweite Verfahren der quantitativen Trennung eines Metalles von einem anderen, dasjenige mit konstanter, und zwar beträchtlicher Stromstärke, beruht darauf, daß man den Strom nach Abscheidung von M_1 mit der Entladung von Wasserstoffionen beschäftigt und ihn so hindert, das zur Abscheidung von M_2 erforderliche Potential zu erreichen. Dazu darf bei der angewandten Stromdichte die Ueberspannung des Wasserstoffs an M_1 nicht so hoch werden, daß das zur Abscheidung von M_2 erforderliche Potential erreicht wird. Die Anwendbarkeit des Verfahrens hängt daher im Grunde wieder von der Entfernung von ε_1' und ε_2', und außerdem von dem Werte ab, den η_H an M_1 besitzt, also auch von der Form, in welcher M_1 abgeschieden ist; dadurch kann manche mit konstanter Stromstärke auszuführende Trennung zu einer unsicheren werden. Man pflegt vielfach auf solche Weise edlere Metalle in saurer Lösung von solchen zu trennen, welche nach der Spannungsreihe negativer sind als der Wasserstoff. Ist M_2 dabei ein Metall, dessen spurenweise Abscheidung schon einen so hohen Wert von η_H ergeben würde wie die von Kadmium, so muß man zur Verhinderung seiner Mitfällung Salpetersäure dem Elektrolyten zusetzen, um so das zur Wasserstoffentladung erforderliche Potential möglichst tief zu halten. Auch die negativeren Metalle, Kadmium und Zink, können voneinander in schwefelsaurer Lösung nach diesem Verfahren getrennt werden, wenn das Kadmium vorwaltet, und durch niedrige Stromdichte η_H an Kadmium so lange tief gehalten wird, bis die Hauptmenge dieses Metalles abgeschieden ist, und die etwas lockere Beschaffenheit der gegen Ende der Bestimmung ausfallenden Kadmiumteile einem zu starken Anwachsen von η_H ohnedies vorbeugt (vgl. S. 456 u. f.). Andererseits kann man das gleiche in ammoniakalischer Lösung erreichen, wenn man durch die depolarisierende Wirkung von Ammonnitrat bei 50° es verhindert, daß das zu $H^{\cdot}$-Entladung erforderliche Potential sich über das zur Abscheidung des Zinks notwendige erhebt[1]). Wie schon hieraus hervorgeht, ist das Trennungsverfahren durch Einschiebung der Wasserstoffentladung auch in Komplexsalzlösungen möglich; auch bei der Trennung des Antimons vom Zinn in Sulfosalzlösung werden wir ihm begegnen.

Je höhere Stromdichten man an einer Kathode aufrecht erhält, um so schwieriger lassen sich nach dem Gesagten Trennungen unter Zwischenschaltung der Wasserstoffentladung durchführen. Da die Anwendung stark bewegter Lösung beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke nur bei größeren Beträgen der letzteren ihre volle Verwertung erlangt, ist sie für Metalltrennungen oft unzweckmäßig: die dabei erreichten Kathodenpotentiale liegen selbst in stark saurer Lösung leicht so hoch, daß unedlere Metalle mitfallen. So ist in schwefelsaurer Lösung die Trennung von Kupfer und Nickel, die mit einigen Zehntel Ampere in ruhendem Elektrolyten unschwer durchführbar ist, nicht mehr sicher möglich, wenn man mit Stromdichten von 0,03 Amp./qcm arbeitet. Dagegen ist die des Kupfers von Zink oder Eisen auch dann noch zu erreichen: der unter solchen Umständen oberflächlich schwach schwammig erhaltene Kupferniederschlag und die dadurch bedingte Verringerung der Ueberspannung des Wasserstoffs wirken vermutlich günstig für das Inlösungbleiben dieser unedlen Metalle.

Bemerkt sei, daß alle diese „quantitativen" Trennungsverfahren wenigstens theoretisch keine ganz streng exakten sind. Soll sich nämlich eine Elektrode mit den Lösungen zweier verschiedenen Metalle im Gleichgewicht befinden, so ist das, wie früher (S. 307 u. 371 u. ff.) schon dargetan, nur möglich, wenn auch beide Metalle sich auf ihr niedergeschlagen finden. Ist nun für die beiden Metalle M_1 und M_2 in ihren reinen Lösungen bei gleicher Ionenkonzentration ε_1' positiver als ε_2', und wird M_1 aus seiner Lösung abgeschieden, welche auch Ionen von M_2 enthält, so

[1]) W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden, S. 190.

muß auch von diesem Metall so viel auf der Kathode sich niederschlagen, daß $\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_2}{p_2} + \eta_{M_2} = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} + \eta_{M_1}$ wird. Dies kann aber, sofern η_{M_2} und η_{M_1} klein und wenig voneinander verschieden sind, und da für die reinen Metalle die Werte von P_1 und P_2 verschieden sein sollen, nur dadurch erreicht werden, daß P_2 unter den für das reine Metall M_2 geltenden Wert herabgeht, d. h. M_2 müßte in genügend kleiner Konzentration in M_1 sich im Kathodenniederschlage befinden, daß jetzt sein Lösungsdruck obiger Forderung genügte. Wie wir aber oben schon sahen, kann für feste, kristallisierende Metalle diese Forderung der Gleichgewichtslehre praktisch nicht erfüllt werden, da die geringe Beweglichkeit der Atome es verhindert oder wenigstens äußerst erschwert, daß etwa auf der Kathode neben M_1 sich abscheidende M_2-Atome von der Gesamtmasse des M_1 aufgenommen und dadurch auf einen gegenüber dem des reinen Atoms stark verminderten Lösungsdruck gebracht werden. Es kann hier also M_2 höchstens mit der minimalen Geschwindigkeit abgeschieden werden, mit der es in M_1 hinein bis zu der der obigen Gleichung entsprechenden sehr kleinen Konzentration diffundieren kann, sofern solche Diffusionsfähigkeit überhaupt praktisch besteht. Die Erfahrung hat gelehrt, daß tatsächlich, soweit nur diese Wirkungen an festen Metallniederschlägen etwa in Frage kämen, sie auf die elektroanalytische Metalltrennung nicht störend einwirken. Sehr erheblich können sich aber Wirkungen in dieser Richtung bemerkbar machen, wenn durch chemische Bindung das Metall M_1 Anteile von M_2 sofort zu fesseln und auf verminderten Lösungsdruck zu bringen vermag. So fallen Kupfer und Zink, die in saurer Lösung so leicht quantitativ zu trennen sind, in cyankalischer Lösung meist zusammen als Messing aus (S. 374). Die starke Depolarisation, welche die Zinkabscheidung durch Nickel erfährt (S. 375), bewirkt, daß die Trennung beider Metalle in ammoniakalischer Lösung nicht eher durchführbar ist, als bis die Entfernung der Abscheidungspotentiale auf mindestens 0,5 Volt gebracht ist. Da man dies durch Verminderung der der Nickelabscheidung entgegenstehenden Reaktionswiderstände erst von 90° ab erreicht, ist dies die Mindesttemperatur, von der ab die elektrolytische Trennung des Nickels vom Zink gelingt[1]). Ist dagegen das Metall M_1 oder überhaupt das Kathodenmetall flüssig, also Quecksilber, so vermag dieses die Abscheidungspotentiale unedlerer Metalle durch Lösung sehr erheblich herabzusetzen; auf solchen Fall können daher die an starren Elektroden gemachten Erfahrungen nicht ohne weiteres übertragen werden.

b) Ausführung quantitativer Metallbestimmungen[2]).

Obgleich es sich als möglich erwiesen hat, eine große Zahl von Metallen quantitativ durch Elektrolyse zu bestimmen und zu trennen, so findet diese doch im allgemeinen nur bei quantitativen Bestimmungen einer beschränkten Zahl von Metallen praktisch Anwendung. Denn neben der häufig erreichbaren hohen Genauigkeit besteht der große Vorteil der Elektrolyse in ihrer großen Einfachheit: eine Elektrode wird vor der Elektrolyse gewogen und nach Vollendung der Metallabscheidung aufs neue gewogen, nachdem der Metallniederschlag durch Waschen mit Wasser und Alkohol und kurzes Erwärmen gereinigt und getrocknet ist; die Elektrolyse selbst aber soll nach richtiger Einstellung der Stromgrößen durchaus sich selbst überlassen werden, kann also beispielsweise über Nacht sich vollenden. Verlangt nun, wie es eintreten kann, eine elektro-

[1]) A. Hollard und L. Bertiaux, Compt. rend. **137**, 853 (1903); **138**, 1605 (1904); F. Foerster und F. Blankenberg, Z. Elektroch. **13**, 563 u. ff. (1907).

[2]) Vgl. H. Nissenson, Ber. d. Internat. Kongresses f. angew. Chemie, Berlin 1903. IV, S. 675. Ueber Einrichtung elektroanalytischer Laboratorien s. H. Nissenson, Z. Elektroch. **1**, 530 (1894); **6**, 221 (1899); A. Classen, Z. Elektroch. **13**, 181 (1907).

lytische Metallbestimmung umständliche Manipulationen für die Wägung oder häufige Beaufsichtigung, so gehen sehr wesentliche Vorteile der elektrolytischen Arbeitsweise verloren, und man würde durch eine elektrolytische Einrichtung in solchen Fällen vielleicht keinen erheblichen Vorteil erkaufen. Andererseits bestehen für manche Metalle so einfache und genaue andere Bestimmungsverfahren, daß bei ihnen kein Bedürfnis für elektrolytische Bestimmungen vorliegt: so wird man Silber aus saurer Lösung oder Eisen in seinen einfachen Salzen durch Titration, nicht aber durch Elektrolyse bestimmen; auch die Antimonbestimmung ist durch ein Titrationsverfahren sehr einfach und bequem gestaltet worden[1]), und selbst bei der Nickelbestimmung, die von der Elektroanalyse sehr vereinfacht war und daher lange eines ihrer unbestrittenen Anwendungsgebiete bildete, ist sie durch eine sehr leicht und sicher ausführbare titrimetrische Arbeitsweise dort verdrängt[2]), wo, wie in den Nickelstahl herstellenden Werken, die Zahl der täglich zu bewältigenden, und zwar in Gegenwart von viel Eisen auszuführenden, Bestimmungen dieses Metalles eine sehr große ist. Immerhin bleibt die Elektroanalyse für dessen wie für die Bestimmung und Trennung mancher anderen Metalle ein sehr wertvolles, auch in den Laboratorien der Technik vielfach angewandtes Hilfsmittel. Weiter unten werden die Fälle, für welche dies besonders gilt, näher behandelt werden.

Die Apparate, welche man zur quantitativen Metallabscheidung anwendet, bestehen in der Regel[3]) aus ein Paar Platinelektroden[4]), von denen die Kathode eine besondere zur Aufnahme des Metallniederschlages geeignete Gestalt besitzt, während die Anode ihr gegenüber möglichst symmetrisch angeordnet ist. Beide Elektroden werden, nach A. Classens Vorgange, an einem Stativ befestigt, welches aus einem senkrechten, starken Glasstabe besteht und, an diesem beweglich, zwei horizontale, zur Befestigung der Elektroden dienende und die Stromzuführungen vermittelnde Metallarme trägt. Die erste, von C. Luckow benutzte Elektrodenvorrichtung war ein als Kathode dienender, abgestumpfter, seitlich aufgeschlitzter Kegelmantel, in dessen Achse und an dessen Grundfläche die Anode als spiralig aufgewundener Draht angebracht war; der Elektrolyt befindet sich dabei in einem Becherglase, in welches die am Stativ hängenden Elektroden eintauchen. A. Classen hat dann als Kathode die Platinschale eingeführt; ihr steht eine im oberen Teil der Lösung und in deren Mitte angebrachte, an einem senkrechten Platindraht befestigte, flache Scheibe oder Kalotte als Anode möglichst symmetrisch gegenüber.

Diese massiven Kathoden sind heute fast allgemein verlassen, da sie sich aus den oben erörterten Gründen als weniger zweckmäßig erwiesen haben, zudem auch viel teurer sind, als Kathoden aus Platindrahtnetz. Diesen gibt man meist nach dem Vorgange von Cl. Winkler[5]) die Gestalt eines seitlich aufgeschlitzten Zylindermantels, der etwa 50 qcm bedeckt, und in dessen

---

[1]) Vgl. z. B. H. Nissenson, Chem. Ztg. **27**, 749 (1903).

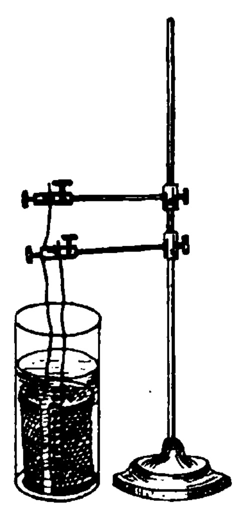
[2]) Chem. Ztg. **32**, 1223 (1908); F. Edelmann, Dissert. Dresden 1915.

[3]) Edgar F. Smith (Elektroanalyse, deutsch von A. Staehler, 4. Aufl., Leipzig bei Veit & Comp. 1908) hat für eine Anzahl Bestimmungen Quecksilberkathoden angewandt. Auf diesem Wege sind auch G. Alders und A. Staehler (Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 2685 [1909]) und W. Boettger (ebenda **42**, 1824 [1909]) vorgegangen. Das Verfahren hat aber keine allgemeine Aufnahme bisher gefunden.

[4]) Da auch Tantal von allen in der Analyse gebräuchlichen Elektrolyten praktisch nicht angegriffen wird und wesentlich billiger als Platin ist, hat man versucht, auch dieses Metall zu Elektroden für die Elektroanalyse zu benutzen; O. Brunck, Chem. Ztg. **36**, 1233 (1912); **38**, 565 (1914). Ihre Anwendung kann aber zumal für Kupfer- und Zinkbestimmungen manche Störungen zur Folge haben, vgl. G. Wegelin, Chem. Ztg. **37**, 989 (1913); sie empfiehlt sich aber für die elektroanalytische Bestimmung von Platinmetallen.

[5]) Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 2192 (1899). Andere Formen der Drahtnetzkathode s. H. Paweck Chem. Ztg. **24**, 855 (1898); F. M. Perkin, Chem. News **88**, 102 (1903); A. Hollard, Bull. Soc. Chim. [5] **23**, 291 (1900).

Achse die aus einer Drahtspirale gebildete Anode sich befindet (Fig. 104). Die Elektroden tauchen dann wieder in ein den Elektrolyten enthaltendes Becherglas, das man mit den Hälften eines durchschnittenen Uhrglases abdeckt. Das zu benutzende Elektrolysierstativ muß hoch genug sein, um im Falle, daß ein Arbeiten mit erhitztem Elektrolyten erforderlich ist, zu erlauben, daß man das Becherglas auf einem, dann an einem besonderen Stative zu befestigenden Drahtnetz über einem Bunsenbrenner anordnen kann[1]).



Figur 104.

Diese Apparatur ist für die Elektroanalyse mit ruhendem Elektrolyten die einfachste, übersichtlichste und zugleich den Anforderungen der Theorie am besten entsprechende.

Die in der jüngsten Zeit eingetretene, große Steigerung des Platinpreises erfordert einen tunlichst weitgehenden Ersatz der Platinelektroden durch billigere Metalle. In der Tat kann man in sehr vielen Fällen das Platindrahtnetz unbedenklich durch ein solches aus Silber, Kupfer oder Messing[2]) ersetzen; in den letzteren Fällen schützt man den Zuleitungsdraht gegen den Einfluß des Luftsauerstoffs, indem man ein enges Glasrohr über ihn schiebt. Platinanoden können in Sulfatlösungen durch einen Bleistreifen ersetzt werden; sehr erwünscht wäre es für diese Zwecke, wenn man dünne, stabförmige, mit axialem Zuleitungsdraht versehene Elektroden aus Eisenoxyduloxyd im Handel haben könnte.

Auch für die Elektroanalyse mit bewegtem Elektrolyten, die sog. Schnellelektrolyse, haben sich Drahtnetzelektroden als sehr zweckmäßig erwiesen, nachdem man auch hier anfangs massive Elektroden, z. B. einen rotierenden Platintiegel, auf dessen Außenseite das Metall sich niederschlug, oder eine Platinschale, in welcher die konzentrisch angeordnete Anode rotierte, benutzt hat[3]). Der bequemsten und vielseitigsten Anwendung fähig ist die von A. Fischer getroffene Anordnung: zwei konaxial angeordnete Drahtnetzzylinder bilden die Elektroden (vgl. Fig. 83, S. 296), der äußere die Kathode, und werden von einem Stativ gehalten. In ihrer Achse läuft ein gebogener Glasstab als Rührer; er ist an einem besonderen Gestell befestigt und wird von einem an diesem mitangebrachten Elektromotor in lebhafte Bewegung, 600 bis 1000 Umdrehungen in der Minute versetzt[4]). Damit dabei die Elektroden nicht in gegenseitige Berührung kommen, sind über die innere von ihnen einige Glasklammern gelegt. Man stellt hierbei stets den Elektrolysierbecher auf ein Drahtnetz, um nach beendigter Metallabscheidung und vor Unterbrechung des Stromes den Elektrolyten

[1]) Vgl. E. Mueller, Elektrochem. Praktikum, 2. Aufl., Dresden 1919 bei Th. Steinkopff, S. 111.

[2]) Ueber andere Vorschläge in dieser Richtung s. J. Gewecke, Chem. Ztg. **41**, 297 (1917); P. Nicolardot und J. Boudet, Chem. Z. 1919, II, 731, IV, 726; E. Fernandez-Espina, J. Guiteras, Chem. Z. 1920, II, 119.

[3]) Fußnote 4 bis 6, S. 463.

[4]) F. C. Frary hat (Z. Elektroch. **13**, 308 [1907]) zur Bewegung eines von wagerecht verlaufenden Stromlinien durchflossenen Elektrolyten ein Solenoid angewandt, mit welchem man den Elektrolysierbecher umgibt. Diese durch Vermeidung eines in die zu analysierende Lösung tauchenden Rührers recht günstige Einrichtung ist aber nur dort am Platze, wo man mit konstanter, nicht zu kleiner Stromstärke arbeitet, da sie um so weniger wirksam sein muß, je geringer die Stärke des elektrolysierenden Stromes ist. Ferner bedingt die Umhüllung der Zelle mit der stromdurchflossenen Spule, daß die Stromwärme weniger abstrahlen kann, die Selbsterhitzung des Elektrolyten verhältnismäßig groß ist. In den seltenen Fällen, in denen man auf niedere Temperatur angewiesen ist, muß man eine Innenkühlung anwenden: ein von Wasser durchflossenes Reagenzrohr, um das der Anodendraht gewunden ist (E. Schuermann und R. Arnold, Chem. Ztg. **32**, 886 [1908]).

nach Entfernung der Unterlage nach unten hin von den Elektroden entfernen und diese dabei abspülen zu können.

Die immerhin teure Beschaffung besonderer Motore hat F. FISCHER [1]) dadurch vermieden, daß er die vom Strome entwickelten Gase zum Durchrühren der Lösung benutzt. An sich ist die von ihnen hervorgerufene Flüssigkeitsbewegung zu schwach, um für den beabsichtigen Zweck erheblich wirksam zu sein. Bringt man aber durch starke Druckverminderung über der Lösung die Gase auf ein sehr vergrößertes Volumen, so kann man mit ihnen eine sehr kräftige Bewegung des Elektrolyten erzielen, die noch gesteigert wird, wenn man durch Erwärmen der Lösung eine Dampfentwicklung zu Hilfe nimmt. Man benutzt hierbei ein WINKLERsches Elektrodenpaar in einem hinreichend hohen, reagenzglasartig gestalteten Gefäße. Es wird mit einem Gummistopfen verschlossen, welcher außer dem Anschlußrohr für die Wasserstrahlpumpe und einem Luftzuführungsrohr die Stromzuleitungen trägt. Diese, in Glas eingeschmolzene Platindrähte, bringt man mit den Ableitungen der Elektroden sehr einfach dadurch in Kontakt, daß man beide sich in einem Kapillarschlauch begegnen läßt.

Will man bei bewegtem Elektrolyten mit begrenztem Kathodenpotential arbeiten, so benutzt man die erstbeschriebene Einrichtung für Schnellelektrolyse und taucht ein gewöhnlich mit Kaliumsulfatlösung gefülltes, zu einer Bezugselektrode führendes Heberrohr mit einem seiner Schenkel so in den Elektrolyten, daß es außen an der Kathode etwa in deren Mitte mündet (vgl. Fig. 83, S. 296), und schließt die so hergestellte Kombination: Kathode—Elektrolyt—Bezugselektrode, an die zur Messung elektromotorischer Kräfte erforderliche Einrichtung an. Um während der Metallabscheidung ein bestimmtes Kathodenpotential aufrecht zu erhalten, muß man die dabei anfangs sehr rasch herabgehende Stromstärke schnell innerhalb weiter Grenzen regeln können. Man erreicht dies am besten durch einen Flüssigkeitswiderstand, der z. B. mit 10 prozentiger Sodalösung und Nickelelektroden ausgerüstet ist. Letztere werden nach unten spitz zulaufend geschnitten und an einem Halter angebracht, der mittels einer Kurbel über eine Rolle leicht in die Höhe zu ziehen ist. Man stellt den für eine bestimmte EMK zwischen Kathode und Bezugselektrode erforderlichen Kompensationswiderstand ein, und hat dann nur den Flüssigkeitswiderstand so zu regeln, daß das Kapillarelektrometer jeweils anzeigt, daß die Kompensation erreicht ist. Als Bezugselektrode benutzt man, sofern die Elektroanalyse aus saurer Lösung geschieht, z. B. eine $Hg_2SO_4 / 2\text{-}n\text{-}H_2SO_4$-Elektrode (S. 180) [2]).

Diese Schnellverfahren erfordern im Vergleich zu denen mit ruhendem Elektrolyten eine weniger einfache Apparatur. Damit erkauft man eine Abkürzung der für die Elektroanalyse erforderlichen Zeit. Wie groß diese ist, lehrt folgende Gegenüberstellung:

Abzuscheidendes Metall:		*Cu*	*Ni*	*Cd*	*Zn*
Art des dabei benutzten Elektrolyten:		saure	ammoniakalische	saure	natronalkalische
		Sulfatlösung			
Ruhender Elektrolyt	Abzuscheidende Menge in g	0,25	0,25	0,25	0,25
	Mindestzeit in Stunden	$1^1/_3$	$^3/_4$	etwa 3	etwa 3
Lebhaft bewegter Elektrolyt	Abzuscheidende Menge in g	0,3	0,2	0,1	0,4
	Mindestzeit in Minuten	10	20	15	15

[1]) Z. Elektroch. 17, 906 [1911); 18, 809 (1912]).

[2]) Für die Anordnung solcher Elektroanalysen vgl. E. MUELLER, Elektrochem. Praktikum, 2. Aufl., Dresden 1919 bei Th. Steinkopff, S. 111—120, 123—126.

Da die Vorbereitung der zur Elektrolyse kommenden Lösungen und die Wägungen auch Zeit erfordern, ist der bei der Elektrolyse erzielbare Zeitgewinn im Verhältnis zur ganzen Analysendauer zum Teil kein sehr hoher. Immerhin kommen in der Technik oft genug, z. B. dann, wenn der Abstich einer fertig geschmolzenen Legierung auf das Analysenergebnis wartet, Fälle vor, bei denen jede Verkürzung der Analysendauer von wirtschaftlichem Werte ist. Da ist eine Schnellelektrolyse am Platze. Betreffs ihrer allgemeinen Anwendung ist aber zu bedenken, daß die Zeitersparnis in der Dauer der Elektrolyse darum nicht auch eine solche für den Arbeitenden ist. Schnellelektroanalysen wird man kaum anders als eine nach der anderen ausführen können; zum Teil erfordern sie auch dauernde Ueberwachung. Beim Arbeiten mit ruhendem Elektrolyten aber kann der Arbeitende seine Zeit zwischen Anfang und Ende der Bestimmung anderweit verwenden; er kann z. B., da sehr oft eine größere Zahl Analysen etwa gleichzeitig vorzunehmen ist, diese in Parallelschaltung ausführen, etwa so, daß er eine Elektrolyse nach der anderen ansetzt und sie dann nach Vollendung der Fällung in derselben Reihenfolge beendet. Dann braucht die Gesamtzeit für eine Anzahl von Bestimmungen nicht größer zu sein als bei Benutzung der Schnellverfahren; wenn es die Umstände gestatten, kann man es dabei auch so einrichten, daß die Nachtzeit zwischen Beginn und Vollendung der Elektrolyse fällt. Jedenfalls wird man auf solche oder ähnliche Weise am besten die oben hervorgehobene besondere Eigenart der Elektroanalyse ausnutzen, daß sie, nachdem sie angesetzt ist, sich von selbst ohne weitere Mitwirkung des Analysierenden vollendet. Aus diesem Grunde haben auch die Bestimmungen mit ruhendem Elektrolyten neben dem Schnellverfahren ihre wohlberechtigte Stellung in der analytischen Praxis beibehalten.

c) Bestimmung und Trennung einzelner Metalle[1]).

1. Silber.

Die elektrolytische Bestimmung des Silbers und seine gleichzeitige Trennung von *Cu, Pb, As Sb* und unedleren Metallen geschieht nach O. Brunck bei 80 bis 90° aus schwefelsaurer Lösung, wie oben (S. 463) schon erwähnt, sehr leicht unter Anlegung eines Edisonakkumulators an die Elektroden; dabei erfordert die Bestimmung von 0,1 g *Ag* bei ruhendem Elektrolyten kaum eine Stunde und läßt sich bei Benutzung der F. Fischerschen Arbeitsweise auf ¼ Stunde vermindern.

Von Bedeutung ist die Elektrolyse auch für die Bestimmung des Silbers in Cyankalilösung, aus welcher das Metall durch Alkalihalogenide nicht zu fällen ist. Man elektrolysiert die Lösung, in welcher *Ag* im Gleichgewicht $AgCy_2' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2\,Cy'$ vorhanden ist, und welche bis 2 g freies Cyankali in 100 ccm enthalten darf, mit einigen Zehntel Ampere am besten über Nacht und erhält das Silber als dichten, mattweißen Niederschlag. Ist in der Lösung auch Kupfer zugegen, so kann man beide voneinander trennen, wenn man in der Lösung einen Gehalt von 1,5 bis 2 g an freiem Cyankali aufrecht erhält und die Spannung am Bade nicht über 2,5 Volt steigen läßt[2]). Man benutzt hierfür zweckmäßig als Stromquelle einen Bleisammler, welcher während der Elektrolyse dauernd zu schwacher Gasentwicklung von außen her geladen wird: es ist so möglich, 0,1 g Silber auch

---

[1]) Die Literatur für die einzelnen Arbeitsweisen ist meist unmittelbar bei diesen angegeben; die Angaben über Schnellverfahren sind, soweit nichts anderes bemerkt, den oben angeführten Arbeiten von H. J. S. Sand oder dem Buche von A. Fischer: Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart 1908 bei Ferd. Enke, entnommen.

[2]) H. Freudenberg a. a. O. S. 110; A. Brunner, Dissert. Zürich 1907, S. 70; Julia Langness, Jour. Am. Chem. Soc. **29**, 459 (1907).

aus reichlich kupferhaltiger Lösung ganz kupferfrei in 6 Stunden, in heißer, lebhaft bewegter Lösung schon in 20 Minuten, niederzuschlagen. Die Bestimmung des Kupfers in der verbleibenden Lösung s. u.

II. Kupfer.

Voraussetzung für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers ist, daß *Pt*, *Au*, *Ag*, *Hg*, *Bi*, meist auch *As* und *Sb* nicht im Elektrolyten vorhanden sind, und daß dieser frei von Chlorionen ist, durch welche der Kupferniederschlag chlorürhaltig werden kann.

Früher geschah die Fällung des Kupfers meist aus salpetersäurehaltigem Elektrolyten mit konstanter, nicht zu geringer Stromstärke. Der Zusatz von Salpetersäure hatte, wie oben erwähnt, den Zweck, zu verhindern, daß an den damals stets benutzten massiven Kathoden die letzten Teile des Kupfers sich schwammig und locker abscheiden. War nach mehreren Stunden die Fällung beendet, so mußte, um die lösende Wirkung der Salpetersäure auszuschließen, der Elektrolyt während des Stromdurchganges abgehebert und durch reines Wasser ersetzt werden. Erst jetzt durfte der Strom unterbrochen und das niedergeschlagene Kupfer abgespült und getrocknet werden. Zu den oben erwähnten grundsätzlichen Bedenken gegen die Anwendung salpetersaurer Lösungen kommt also noch die Unbequemlichkeit des Auswaschens und, wenn man die im Elektrolyten verbleibenden unedleren Metalle bestimmen will, das Erfordernis, nach erfolgter Kupferabscheidung große Lösungsmengen einzudampfen und den Rückstand von der für weitere Metallbestimmungen meist sehr störenden Salpetersäure zu befreien.

Deshalb ist es weit zweckmäßiger, die elektrolytische Kupferbestimmung in rein schwefelsaurer Lösung auszuführen. Hier ist sie, wie oben (S. 463) schon dargetan, sehr einfach mittels konstanter Klemmenspannung durchführbar, wenn man unmittelbar an die Elektroden die Klemmen eines Bleisammlers anschließt. Das zu analysierende Metall löst man in Salpetersäure, dampft ab, vertreibt die Salpetersäure durch Erhitzen mit einem kleinen Ueberschuß an konzentrierter Schwefelsäure[1]), löst in Wasser, so daß 100 ccm nicht mehr als 0,3 g *Cu* enthalten, und elektrolysiert 100 ccm nach Zusatz von 10 bis 25 ccm 2-n-H_2SO_4 mit Hilfe einer WINKLERschen Drahtnetzelektrode. Unter diesen Bedingungen ist das Auftreten schwammigen Kupfers völlig ausgeschlossen, und die Fällung von 0,25 g *Cu* erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht oder aber bei etwa 70 bis 80° in 1⅓ Stunden. Nach Schluß der Kupferabscheidung braucht man dann nur die Kathode vor Stromunterbrechung aus der Lösung langsam herauszuheben und gleichzeitig abzuspülen, ohne eine Wiederauflösung von Kupfer befürchten zu müssen.

Diese Art der Bestimmung des Kupfers ist auch durchführbar bei Gegenwart kleiner Mengen von Salpetersäure, nicht aber von Fluorionen[2]), ferner aber auch in ammoniakalischer Lösung. Fügt man der Lösung von 0,2 bis 0,3 g *Cu* in 100 ccm 2 g Ammonsulfat und 10 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 hinzu, so ist ohne weitere Maßnahmen nach 4 Stunden das Kupfer mittels eines Bleisammlers gefällt. Der bei den früher üblichen, mit größerer Stromstärke arbeitenden Verfahren hier zur Gewinnung guter Kupferniederschläge erforderliche Zusatz von Ammonnitrat[3]) ist dann überflüssig.

---

[1]) Will man das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur abscheiden und sind nicht auch noch andere elektroanalytisch zu bestimmende Metalle zugegen, so kann das Abrauchen mit Schwefelsäure unterbleiben.

[2]) E. MUELLER, Z. Elektroch. **14**, 79 (1908).

[3]) F. OETTEL, Chem. Ztg. **18**, 879 (1894).

Die Bestimmung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung mit Hilfe eines Bleisammlers gestattet, wie oben (S. 466) schon begründet, auch ohne weiteres seine Trennung von manchen unedleren Metallen, *Ni, Co, Fe, Cd, Zn*. Die sonst recht schwierige quantitative Trennung des Kupfers vom Kadmium ist so in einfachster Weise sicher durchführbar.

In ammoniakalischer Lösung gelingt auch leicht die elektrolytische Trennung des Kupfers vom Arsen[1]). Es ist dazu erforderlich, daß *Ni* oder *Co* abwesend sind, und daß das Arsen in seiner fünfwertigen Form in der Lösung vorliegt, welche zunächst durch Oxydation mittels Salpetersäure herzustellen ist, worauf der Ueberschuß an dieser mit etwas Schwefelsäure abgeraucht wird. Man löst dann mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und fügt der Lösung weiter die oben genannten Bestandteile hinzu. Die Trennung gelingt mit Hilfe eines Bleisammlers, wenn die Konzentration des Arsens 0,2 g *As* in 100 ccm oder weniger beträgt. In der Lösung ist im Gleichgewicht $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4\,NH_3$ eine genügend große $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration vorhanden, um quantitative Kupferabscheidung bei 2,0 Volt Spannung zu erlauben, zumal hier die hohe Alkalität der Lösung ein verhältnismäßig niedriges Anodenpotential, also ein entsprechend hohes Kathodenpotential gestattet. Die Abscheidung von Arsen tritt bei diesem Verfahren deshalb nicht ein, weil es wesentlich als Anion AsO_4''' vorhanden ist, welches mit so kleinen Mengen Arsenion im Gleichgewicht ist, daß zu deren Abscheidung, falls die Gesamtkonzentration der AsO_4''' nicht allzugroß ist, das bei der benutzten Spannung herrschende Kathodenpotential nicht ausreicht. Sind aber arsenigsaure Salze in der Lösung, so fällt, da AsO_3''' sehr viel weniger komplex ist als AsO_4''' (S. 216), Arsen mit dem Kupfer aus und färbt dieses schwarz. In saurer Lösung gelingt diese Trennung deshalb nicht, weil hier die Arsensäure zu arseniger Säure kathodisch reduziert wird, während in alkalischer Lösung eine Reduktion von AsO_4''' nicht stattfindet.

Für die Trennung des Kupfers von Antimon und Zinn, wie sie die Analyse von Weißmetallen erfordert, ist die Elektrolyse das zweckmäßigste Verfahren[2]). Die Legierung wird unter Zusatz von 5 ccm 50prozentiger Weinsäurelösung in 3 bis 4 ccm HNO_3 vom spez. Gew. 1,4 gelöst, der Lösung werden dann 5 ccm dieser Salpetersäure zugesetzt, auf etwa 40 ccm verdünnt und im Frary schen Rührapparat mit Innenkühlung[3]) mit 1,5 Ampere an einer Drahtnetzkathode bei 20 bis 22° elektrolysiert, bis die blaue Farbe des Kupfers verschwunden ist. Die hohe Komplexität der komplexen Tartrate von *Sb* und *Sn* bewirkt, daß letzteres auch bei Fortsetzung der Elektrolyse über die Abscheidung des Kupfers hinaus vollständig in Lösung bleibt, ersteres erst nach vollendeter Kupferabscheidung sich auf dem Kupfer in kleiner Menge niederschlägt. Man unterbricht deshalb die Elektrolyse, wenn in der Lösung kein Kupfer mehr sichtbar ist, und fällt, nachdem man die Lösung mit *KOH* schwach alkalisch gemacht hat, den kleinen Kupferrest durch Schwefelalkali. Benutzt man das Doppelte des oben angegebenen Lösungsvolumens, so kann man auch aus der mäßig warmen Lösung das Kupfer an rotierender Netzelektrode abscheiden, während die größere Konzentration der HNO_3 im ersteren Falle Kühlung verlangt, damit weitgehende Kupferabscheidung erreicht wird.

Von Silber läßt sich, wie oben angeführt, Kupfer in schwefelsaurer oder cyankalischer Lösung elektrolytisch trennen. Im ersteren Falle wird

---

[1]) G. P. Drossbach, Chem. Ztg. **16**, 819 (1892); H. Freudenberg a. a. O. S. 117; S. C. Schmucker, Z. anorg. Ch. **5**, 199 (1893).

[2]) E. Schuermann und K. Arnold, Chem. Ztg. **32**, 886 (1908); Mittlg. aus dem Materialprüfungsamt in Lichterfelde **27**, 470 (1909); F. Foerster, Z. Elektroch. **27**, 10 (1921); W. D. Treadwell, Elektroanalyt. Methoden S. 221.

[3]) Vgl. Fußnote 4 S. 470.

aus der entsilberten Lösung das Kupfer durch einen Bleisammler abgeschieden; im letzteren ist man aus den oben (S. 458 u. f.) erwähnten Gründen genötigt, aus etwa 70° heißer Lösung mit konstanter Stromstärke, etwa 1 Ampere, das Kupfer niederzuschlagen, um die Bestimmung in wenigen Stunden ohne Elektrolytbewegung vollenden zu können[1]).

Eine Schnellbestimmung des Kupfers führt man mit der einen oder anderen der oben erwähnten Rührvorrichtungen und mit etwa 3 Ampere in 10 Minuten aus, wenn man eine mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzte, etwa 80° heiße Sulfatlösung als Elektrolyten anwendet. Hierbei ist auch eine Trennung von Zink und Eisen, nicht aber von Kadmium möglich. Für die Trennung des Kupfers vom Nickel läßt man die Stromstärke 1 Ampere nicht übersteigen und braucht entsprechend längere Zeit. Mit begrenztem Kathodenpotential ist aber die Trennung des Kupfers vom Kadmium wie vom Nickel sehr schnell möglich. Man arbeitet bei einem begrenzten Kathodenpotential, das 0,72 bis 0,75 Volt negativer als das der Merkurosulfatelektrode in 2-n-H_2SO_4 liegt, wobei der Strom von 6 bis 7 auf 0,3 bis 0,25 Ampere herabgeht[2]). Das Waschen des niedergeschlagenen Kupfers geschieht hier ebenso wie da, wo das Kupfer aus ruhender Sulfatlösung abgeschieden wird. Auch die Trennung des Kupfers vom Arsen in ammoniakalischer Lösung ist bei 90° mit 5 Ampere in 15 Minuten mit Hilfe der A. FISCHERschen Anordnung sicher durchführbar[3]).

III. Quecksilber

wird aus seiner mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit 0,005 bis 0,01 Amp./qcm in etwa 7 Stunden auf einem Kupfer- oder Messingdrahtnetz leicht quantitativ und gut wägbar niedergeschlagen; es bedarf dabei der Abwesenheit von *Ag* oder *Cu* in der Lösung. Aus lebhaft bewegter, warmer, schwach salpetersaurer Lösung ist die Bestimmung mit 9 Ampere in etwa 5 Minuten zu vollenden.

IV. Wismut.

Das Wismut ist in besonders starkem Maße geneigt, bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung an der Kathode sich schwammig abzuscheiden. Vermeidet man dies, so bietet die Elektroanalyse gerade für die Bestimmung dieses Metalles gegenüber der gewichtsanalytischen große Bequemlichkeit. Ein erster Weg hierzu war das BRUNCKsche Verfahren (S. 463), bei dem eine höchstens 2 °/₀ freie Salpetersäure enthaltende, kochend heiße Nitratlösung mit der konstanten Spannung des Bleisammlers elektrolysiert wird, während man dabei die Lösung sich freiwillig abkühlen läßt. Das abgeschiedene Wismut ist hierbei aber leicht etwas kristallin und darum nicht ganz sicher an der Kathode haftend.

Einen ganz glatten und festen Wismutniederschlag erhält man aber nach folgendem Verfahren[4]): Die salpetersaure oder schwefelsaure Wismutlösung wird mit Natronlauge bis eben zur alkalischen Reaktion versetzt, und der entstandene Niederschlag für 0,1 bis 0,2 g *Bi* mit 20, für 0,4 *Bi* mit 30 ccm 50prozentiger Essigsäure wieder beseitigt und die Lösung mit 2 g Borsäure versetzt. Um die Wasserstoffentwicklung möglichst lange hintanzuhalten, arbeitet man mit einem auf etwa 600 bis 700 Umdrehungen in der Minute laufenden Rührer und den FISCHERschen Drahtnetzen und legt unter Benutzung eines Vorschaltwiderstandes eine Klemmenspannung von 1,80 Volt an, während der Elektrolyt, etwa 200 ccm,

---

[1]) A. FISCHER, Z. angew. Ch. **20**, 136 (1907).
[2]) Vgl. E. MUELLER, Elektrochem. Praktikum, S. 123—126.
[3]) A. SIEVERTS und W. WIPPELMANN, Z. anorg. Ch. **87**, 169 (1914).
[4]) F. J. METZGER und H. T. BEANS, Jour. Am. Chem. Soc. **30**, 589 (1908).

70 bis 80° heiß gehalten wird. Spannung und Stromstärke bleiben konstant, bis fast alles Wismut abgeschieden ist; alsdann sinkt diese, und steigt jene auf etwa 2,5 Volt. Haben beide etwa 5 Minuten lang wieder annähernd konstante Werte erlangt, so ist die Abscheidung vollendet.

Hier wie beim ersteren Verfahren tut man gut, am Ende der Bestimmung die freie Säure zu neutralisieren, das Gefäß mit Elektrolyten rasch durch ein solches mit Wasser zu ersetzen und die vorher vorhandene Spannung noch einige Minuten wirken zu lassen, um dann erst den Strom zu unterbrechen, die Elektroden abzuspülen und zu trocknen.

Für ein Schnellverfahren versetzt man die Lösung von 0,2 bis 0,3 g *Bi* mit 8 g Natriumtartrat, verdünnt auf 100 bis 130 ccm und hält bei 70 bis 75° das Kathodenpotential in der lebhaft bewegten Lösung 0,63 bis 0,65 Volt negativ gegen die Merkurosulfatelektrode. Erst zum Schluß läßt man es auf 0,9 Volt steigen; die Stromstärke geht dabei, je nach der *Bi*-Konzentration, von 1,5 Ampere oder weniger auf kleine Werte herab. In dieser Weise ist die Bestimmung in 10 bis 15 Minuten beendet, während sie nach dem vorerwähnten Verfahren für 0,2 g *Bi* etwa 1¼ Stunde dauert.

V. *Nickel und Kobalt.*

Verbreitet ist, wie schon erwähnt, die Elektroanalyse bei der Bestimmung der sonst nur sehr umständlich zu ermittelnden Metalle Nickel und Kobalt. Vorausgesetzt für ihre quantitative elektrolytische Abscheidung ist das Fehlen von positiveren Metallen wie *Cu*, *As*, *Sb*, sowie von *Fe* und größeren Mengen von *Mn* und *Al* im Elektrolyten. Diese Metalle müssen gegebenenfalls durch vorausgehende analytische Arbeit entfernt sein. Auch Zink darf, wenn man nicht besondere Maßnahmen zu seiner Fernhaltung aus dem Kathodenniederschlage trifft, selbst nicht in ganz kleiner Menge zugegen sein. Auch darf die Lösung kein NO_2' enthalten.

Nickel kann zwar (S. 457) aus anfangs neutraler und dann auf etwa 0.01-*n*-sauer gehaltener Sulfatlösung, zu etwa 0,18 g aus 100 ccm, mit etwa 2 Ampere an WINKLERschen Drahtnetzelektroden bei 75° in 30 Minuten abgeschieden werden. Ohne alle Ueberwachung, also einfacher, geschieht aber diese Bestimmung, und zwar ebenso auch für Kobalt, in ammoniakalischer Lösung[1]), wenn man der neutralen Lösung von etwa 0,2 g dieser Metalle auf 100 ccm 25 ccm reines, von empyreumatischen Stoffen freies Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 und (zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung) 5 g Ammoniumsulfat hinzufügt und an WINKLERscher Netzelektrode 1 bis 1½ Stunden mit 0,7 bis 1,0 Ampere bzw. etwa 40 Minuten mit 2 Amperen elektrolysiert. Die Metalle fallen je nach der Stromstärke schön glänzend bis mattgrau aus und können ohne Bedenken nach Stromunterbrechung abgespült werden. Sind beide Metalle zugleich vorhanden, so werden sie zusammen niedergeschlagen, dann gelöst, das Kobalt als $K_3Co(NO_2)_6$ gefällt, dieses wieder gelöst und aufs neue elektrolytisch bestimmt[2]). Bei lebhaft bewegtem Elektrolyten kann man mit der konstanten Stromstärke von 5 bis 7 Ampere bei 75 bis 80° die Nickelabscheidung in 20 Minuten vollenden.

Jede unnötige Verlängerung der Analysendauer ist hier auch aus dem Grunde zu vermeiden, weil infolge der oben (S. 427) erwähnten, wenn auch geringen Löslichkeit von Platinanoden in Ammoniak fortwährend kleine Platinmengen von der Anode sich lösen und, auf der Kathode niedergeschlagen, deren Gewicht langsam vermehren[3]).

---

[1]) Das Verfahren stammt von W. GIBBS und ist zuerst von H. FRESENIUS und BERGMANN, Z. analyt. Ch. **19**, 320 (1880), näher ausgearbeitet.

[2]) H. NISSENSON, Z. Elektroch. **9**, 761 (1903).

[3]) W. D. TREADWELL, Dissert. Zürich 1909, S. 17.

Ist Zink im Elektrolyten zugegen, so verzögert dies, wenn seine Menge sehr klein ist, die Nickelabscheidung, weil an der entstehenden Zinknickellegierung die Ueberspannung des Wasserstoffs und damit die Stromausbeute an Nickel erniedrigt wird. Bei Gegenwart etwas größerer Zinkmengen wird diese Wirkung so stark, daß die quantitative Abscheidung des Nickels überhaupt nicht mehr zu erreichen ist, wenn nicht besondere Maßnahmen ergriffen werden. Diese bestehen, wie oben (S. 468) begründet wurde, darin, daß man bei mindestens 90° arbeitet. So ist auch die Trennung von Nickel und Zink durchzuführen. Man darf aber auch hierbei, wenn man mit konstanter Stromstärke arbeitet, nicht über 0,1 Ampere an der WINKLERschen Drahtnetzelektrode hinausgehen. Dabei aber macht sich infolge der erhöhten Temperatur die lösende Wirkung des Ammoniaks auf die Platinanode insofern besonders störend bemerklich, als die auf die Kathode gelangenden sehr kleinen Platinmengen die Ueberspannung des Wasserstoffs so herabsetzen, daß die Elektrolysendauer sehr verlängert wird. Man vermeidet dies, wenn man 0,5 bis 1,0 g kristallisiertes Natriumsulfit hinzufügt, welches die anodische Sauerstoffentwicklung verhindert und dadurch das Anodenpotential tief hält. Da dieses Salz aber auch kathodisch reduziert wird, zumal, wenn die Nickelabscheidung ihrem Ende zugeht, und da dabei Schwefel vom Nickel aufgenommen wird, fallen die Ergebnisse um 2 bis 3% zu hoch aus[1]). Der Fehler ist erheblich zu vermindern, wenn man bei konstantem Kathodenpotential, das 1,35 Volt unedler als das der Merkurosulfatelektrode liegt, und bei lebhafter Elektrolytbewegung in kurzer Zeit, 25 Minuten, die Bestimmung vollendet[2]) und das dem Elektrolyten als Leitsalz sonst zugesetzte Ammonsulfat durch 6 g kristallisiertes Natriumsulfat ersetzt[2]).

VI. *Kadmium*

wird am besten aus einer in bezug auf freie Säure etwa 0,5-normalen Sulfatlösung bei Abwesenheit von NO_3' und von positiveren Metallen, wenn mindestens 0,05 g *Cd* abzuscheiden sind, in der Weise abgeschieden, daß man zunächst 2 bis 3 Stunden mit 0,1 bis 0,2 Ampere und dann noch 1 Stunde mit 0,5 Ampere bei etwa 20° an einer Drahtnetzelektrode elektrolysiert. Ist die *Cd*-Menge kleiner als 0,05 g, so muß die Drahtnetzelektrode aus den oben angeführten Gründen (S. 457) zuvor in cyankalischem Bade mit einem glatten Ueberzug von *Cd* versehen werden. Die gleiche Rücksicht auf die Erleichterung der Wasserstoffentwicklung an dem bei zu hoher Stromdichte aus verdünnter Lösung abgeschiedenen Kadmium bringt es mit sich, daß seine Schnellbestimmung nur aus schwach essigsaurer Lösung (Sulfat + 2 ccm H_2SO_4, 3,5 g *NaOH*, 1,25 ccm Eiessig, 80°) mit begrenztem Kathodenpotential durchführbar ist (1,12 bis 1,20 Volt gegen die Merkurosulfatelektrode).

VII. *Zink.*

Voraussetzung für die quantitative Bestimmung ist Abwesenheit aller Metalle, welche positiver sind als Zink, sowie Abwesenheit von NO_3'. Zink wird auf vorher versilbertem oder verkupfertem Platindrahtnetz oder bei Gegenwart von Ammonsalzen auf elektrolytisch amalgamiertem Messingdrahtnetz niedergeschlagen. Der Elektrolyt wird entweder nach voraufgegangener Abstumpfung durch Zusatz von 3 g Natriumacetat auf 100 ccm während der Elektrolyse ganz schwach sauer gehalten, oder man benutzt eine alkalische Lösung, in-

[1]) F. FOERSTER und W. D. TREADWELL, Z. Elektroch. **14**, 89 (1908).
[2]) A. FISCHER, Chem. Ztg. **32**, 185 (1908).

dem man 100 ccm des neutralisierten Elektrolyten mit etwa 20 bis 25 ccm einer ungefähr 4 fach-normalen Natronlauge versetzt und auf 150 bis 200 ccm verdünnt. Man elektrolysiert bei Anwendung WINKLERscher Drahtnetzkathoden der oben angegebenen Größe mit 0,3 bis 0,5 Ampere und scheidet so 0,1 bis 0,2 g Zink in etwa 3 Stunden als schön hellgraues, dichtes Metall ab, oder aus lebhaft bewegter Lösung mit 3 bis 5 Ampere in 20 bis 15 Minuten. Behufs Entfernung des Elektrolyten vom Zinkniederschlag verfährt man hier so, daß nach Beendigung der Metallabscheidung ohne Stromunterbrechung das Gefäß mit dem Elektrolyten rasch durch ein bereitgehaltenes Becherglas mit Wasser ersetzt wird, worauf man den Strom noch kurze Zeit einwirken läßt und ihn nun erst unterbricht. Jetzt kann das Abspülen und Trocknen des Metalles vorgenommen werden, ohne daß ein Wiederauflösen von Anteilen des niedergeschlagenen Metalles erfolgt.

Die Notwendigkeit, Zink nicht unmittelbar auf Platin sondern auf Silber oder Kupfer niederzuschlagen, ergibt sich daraus, daß es mit Platin sich sehr fest legiert, wenn es auf ihm unmittelbar niedergeschlagen wird. Löst man es dann von der Elektrode ab, so wird diese oberflächlich stark gelockert und wird schwarz; durch gründliches Ausglühen wird die Kathode freilich wieder glatt. Dazu aber kommt, daß die Verkupferung die Entstehung eines guten Zinkniederschlages begünstigt.

Die auf dem Wege der gewöhnlichen Fällungsanalyse nur schwierig und unsicher ausführbare Trennung von Zink und Kadmium geschieht mit Hilfe der Elektrolyse erheblich leichter und zuverlässiger. Aus einer durch freie Schwefelsäure höchstens 1-normalen Sulfatlösung scheidet man bei gewöhnlicher Temperatur und ruhendem Elektrolyten das Kadmium frei von Zink ab, wenn die Menge des Zinks die des Kadmiums nicht übersteigt, und man mit WINKLERscher Drahtnetzkathode zunächst 9 bis 10 Stunden mit 0,1 Ampere, dann $^1/_2$ Stunde mit 0,5 Ampere arbeitet[1]). Ueberwiegt das Zink in der Lösung, so muß man zunächst mit Schwefelwasserstoff eine Fällung des Kadmiums vornehmen, dem dabei stets kleine Zinkmengen sich zugesellen. Eine glatte elektrolytische Trennung gelingt aber auch im Falle vorwiegender Zinkmengen, wenn man in bewegter und schwach saurer Lösung mit begrenztem Kathodenpotential die Kadmiumbestimmung unter den oben hierfür angegebenen Bedingungen vollzieht.

VIII. Zinn.

Die Bestimmung des Zinns geschieht meist in oxalsaurer Lösung nach CLASSEN[2]). Man scheidet es dazu, sofern nicht schon eine von anderen Metallen freie Zinnlösung vorliegt, zunächst als Zinnsäure oder Zinndisulfid ab und bringt diese mit Hilfe von Kalilauge wieder in Lösung, wobei man etwa entstandenes Alkalisulfid durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und dessen Ueberschuß dann durch Kochen zerstört. Die Lösung säuert man mit Oxalsäure an und elektrolysiert sie mit 1 Ampere bei 60 bis 70° an verkupfertem Drahtnetz. Da sowohl die Oxalsäure als auch das Oxalat an der Anode zu Kohlendioxyd bzw. Karbonat oxydiert werden, muß der Elektrolyt durch zeitweilige Erneuerung des Oxalatzusatzes sauer gehalten werden. Nach etwa 6 Stunden sind 0,1 bis 0,2 g *Sn* abgeschieden, die man ähnlich wäscht, wie es oben für Kupfer beschrieben wurde. Wendet man statt des Kaliumoxalats das Ammoniumsalz an, so dauert die Bestimmung erheblich länger, wahrscheinlich weil wieder anodisch etwas Platin in Lösung geht und durch seine kathodische Abscheidung η_H und damit die

---

[1]) L. WOLMANN, Z. Elektroch. **3**, 543 (1897); P. DENSO a. a. O.; A. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 217 (1903); A. BEYER, Dissert. Dresden 1906.

[2]) Das Verfahren ist von F. P. TREADWELL, Analyt. Chemie II, 5. Aufl. (1911), S. **195**, verbessert worden.

Stromausbeute der Zinnabscheidung vermindert. Da aus oxalsaurer Lösung niedergeschlagenes Zinn seine Neigung, in lockeren Kristallen sich abzuscheiden, nicht ganz verloren hat, können größere Mengen als die genannten nicht ohne Verlust abgeschieden werden. In diesem Falle gelangt man zum Ziele [1]), wenn man die Oxalatlösung durch Zugabe von Kalilauge (nicht mit Natronlauge, welche die SnO_2-Abscheidung nicht so gut verhindert wie jene) alkalisch macht und bei 80° mit 5 Ampere elektrolysiert; in 3½ Stunden werden so 0,4 g *Sn* in schöner, dichter Form niedergeschlagen, dafern alles *Sn* in vierwertiger Form im Elektrolyten war. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Stromausbeute der Zinnabscheidung so gering, daß die Fällung eine sehr langsame wird. In dieser Weise gelingt auch die Zinnbestimmung, wenn der Elektrolyt neben dem Oxalat reichliche Mengen von Tartrat enthält; sie kann also auch mit dem bei der oben beschriebenen Kupferzinntrennung erhaltenen Elektrolyten durchgeführt werden [1]). Die elektrolytische Bestimmung des Zinns ist besonders bei der Analyse solcher Legierungen von Wert, welche Phosphor oder Arsen enthalten, da diese in die in üblicher Weise abgeschiedene Zinnsäure mit eingehen.

IX. Antimon.

Die Bestimmung des Antimons [2]) beruht darauf, daß aus einer Lösung des sulfoantimonsauren Natriums Antimon als dichter, leicht wägbarer Niederschlag quantitativ abgeschieden werden kann. Gleiches gilt auch vom Zinn, und unter bestimmten Umständen gelingt es auch, in solcher Lösung die Trennung dieser beiden Metalle durchzuführen [2]). Da sich herausgestellt hat, daß dies auf rein chemischem Wege einfacher und sicherer gelingt [3]), ist dieses Trennungsverfahren heute verlassen. Die bei seiner Bearbeitung gewonnenen Erfahrungen sind aber wissenschaftlich wertvoll, so daß auch dieses Trennungsverfahren hier nicht übergangen werden darf. Die Metallabscheidung aus Sulfosalzlösungen bietet die Schwierigkeit, daß an der Anode Polysulfide entstehen und als starke Depolarisatoren die quantitative Abscheidung des Antimons und Zinns an der Kathode verhindern, das erstere zumal dann, wenn es in fünfwertiger Gestalt, wie es meistens der Fall ist, in der Lösung vorliegt. Man kann dies vermeiden, wenn man dem Elektrolyten Cyankalium [4]) oder — für die Zinnfällung — Natriumsulfit [5]) hinzufügt. Ersteres bildet mit dem Polysulfidschwefel Rhodankalium: $Na_2S_{1+x} + xKCN \rightarrow Na_2S + xKCNS$, welches nicht kathodisch reduziert wird; das Sulfit dagegen gibt mit dem Polysulfid Thiosulfat, welches freilich auch leicht reduziert, aber auch anodisch oxydiert wird, in dieser Hinsicht also wenig übersichtliche Verhältnisse ergeben muß.

Für die Antimonbestimmung löst man das zu analysierende Metall bzw. das im Gange einer Analyse erhaltene Antimonsulfid mit möglichst wenig Salpetersäure unter Zugabe von 1 bis 2 g Weinsäure, verdünnt etwas, neutralisiert mit Natronlauge, fügt 50 bis 80 ccm einer bei 30° gesättigten (etwa 3,5-normalen) Lösung von kristallisiertem Schwefelnatrium und bei 60 bis 70° die zum Farbloshalten der Lösung erforderliche Menge einer 30 prozentigen Cyan-

---

[1]) E. Schuermann und H. Arnold, Mitteilung aus dem Materialprüfungsamt in Lichterfelde 27, 470 (1909); A. Inhelder, Dissert. Zürich 1911, s. auch W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden S. 114; F. Foerster, Z. Elektroch. 27, 10 (1921).

[2]) A. Classen und M. A. v. Reiss, Ber. d. D. Chem. Ges. 14, 1622 (1881); A. Classan, ebenda 17, 2474 (1884); A. Classen und R. Ludwig, ebenda 18, 1104 (1885); H. Ost und W. Klaproth, Z. angew. Ch. 1900, 827; H. Nissenson, Z. Elektroch. 9, 760 (1903); F. Henz, Z. anorg. Ch. 37, 1 (1903); A. Fischer, ebenda 42, 363 (1904); Joh. Wolf, Dissert. Dresden 1908.

[3]) F. P. Treadwell, Analyt. Chem. II, 5. Aufl. (1911), S. 206—207.

[4]) A. Hollard, Bull. Soc. Chim. [3], 29, 262 (1903); A. Fischer a. a. O.

[5]) A. Fischer a. a. O.

kalilösung hinzu und elektrolysiert bei 60 bis 70° mit 1 bis 1,5 Ampere 1½ bis 2 Stunden. Da das abgeschiedene Antimon am Drahtnetz etwas weniger fest haftet als an einer mattierten Platinschale, so hat diese hier einen gewissen Vorzug, doch ist auch das Arbeiten am Drahtnetz ohne Mühe einwandfrei durchführbar. Der Antimonniederschlag ist stets, meist um 1,6 bis 2,4 % seines Gewichtes, zu schwer, vornehmlich infolge von Aufnahme von Sauerstoff, daneben auch von Schwefel (S. 384)[1]. Man muß also diesen Betrag vom Gewicht des Kathodenniederschlages abziehen.

Für die Trennung von Antimon und Zinn[2] gibt man zu der auf möglichst kleines Volumen gebrachten, zu analysierenden Lösung 100 bis 120 ccm bei 30° gesättigter Schwefelnatriumlösung, 3 g Natronhydrat und 15 bis 20 ccm 30prozentige Cyankalilösung hinzu und elektrolysiert mit 0,3 bis 0,4 Ampere bei 30°, wozu gewöhnlich eine Klemmenspannung von 0,9 bis 1,1 Volt ausreicht. Nach 7 Stunden sind etwa 0,25 g *Sb* zinnfrei gefällt. Aus der verbleibenden Lösung treibt man nach Zusatz von Schwefelsäure durch Erwärmen die Blausäure aus, da ohne diese Maßnahme das Zinn sich schwammig abscheidet; alsdann werden 30 g Ammoniumsulfat und etwas Natriumsulfit, sowie 15 ccm einer durch Sättigen von Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91 mit Schwefelwasserstoff hergestellten Schwefelammoniumlösung hinzugefügt, und wird das Zinn mit 1,4 Ampere bei 60 bis 70° in 7 bis 8 Stunden auf vorher verkupferter und dann aus einer Oxalatlösung verzinnter Kathode abgeschieden.

Die Begründung dieser Arbeitsweise liegt in folgendem[3]: Aus einer Natriumsulfostannatlösung, welche z. B. 0,2 Mol Na_2SnS_3 in 1 l enthält, kann Zinn vom Strome abgeschieden werden, wenn auch — zum Unterschiede von Antimon aus Na_3SbS_3-Lösung — zumal bei etwas höherer Stromdichte nicht ohne Wasserstoffentwicklung. Die dazu erforderlichen Abscheidungspotentiale des Zinns liegen aber für die genannte Lösung nur um etwa 0,1 Volt negativer als die des Antimons; sie sind auch für beide Fälle in etwa gleicher Weise von der Stromdichte und der Temperatur abhängig. Dagegen bewirkt die Steigerung des Komplexbildners Na_2S bei *Sn* einen etwas stärkeren Anstieg des Abscheidungspotentials als bei *Sb*. Die Lage dieser Potentiale ist aber zu denen, welche zur Wasserstoffentwicklung aus Schwefelnatriumlösung am Antimon erforderlich sind, $\varepsilon_h = -1{,}1$ bis $-1{,}2$ Volt, eine solche, daß diese nicht erheblich negativer sind als die der Antimonabscheidung 0,95 bis $-1{,}05$ Volt, aber weniger negativ als die, welche zur Abscheidung des Zinns bei sehr verminderter $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration gebraucht würden. Wird nun in den Gleichgewichten $SbS_3''' \rightleftarrows Sb^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,S''$ und $SnS_3'' \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,S''$ durch weitgehende Erhöhung der Konzentration von S'' die von $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ bzw. $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ weit vermindert, so kann das Abscheidungspotential des Zinns so negativ werden, daß das zur Wasserstoffentwicklung am Antimon aus dieser Lösung nötige Potential besonders bei niedriger Stromdichte darunter bleibt, Zinnabscheidung also nicht mehr stattfindet, während letzteres immer noch hoch genug liegt, um quantitative Antimonabscheidung zu gestatten. Damit diese Bedingungen erfüllt werden, darf der Zinngehalt des Elektrolyten nicht zu hoch sein, 0,6 g *Sn* in 100 ccm nicht übersteigen, wie es für Analysen

[1]) F. Henz a. a. O.; J. Wolf, Dissert. Dresden 1908, Z. Elektroch. **13**, 205 (1907); J. M. M. Dormaar, Z. anorg. Ch. **53**, 349 (1907); H. J. S. Sand, Z. Elektroch. **13**, 326 (1907). — O. Scheen, Z. Elektroch. **14**, 257 (1908), glaubt zwar den Fehler durch Arbeiten mit schwach mattierter Platinschale vermieden zu haben, doch haben E. Cohen, Z. Elektroch. **14**, 301 (1908) und F. P. Treadwell, Analyt. Ch. II, 5. Aufl. S. 190 (1911), diese Behauptung widerlegt.

[2]) Das sehr interessante, aber für praktische Elektrolyse wegen seiner Kompliziertheit kaum geeignete Verfahren von H. J. S. Sand zur Trennung von *Sb* und *Sn* in stark schwefelsaurer Lösung mit begrenztem Kathodenpotential s. Jour. Chem. Soc. **93**, 1572 (1908); Z. Elektroch. **15**, 238 (1909); vgl. auch Fußnote 7 S. 459.

[3]) Joh. Wolf a. a. O., Z. Elektroch. **15**, 235 (1909).

ja stets zu erreichen ist. Im gleichen Sinne wirkt ein Alkaligehalt, der das hydrolytische Gleichgewicht $S'' + H_2O \rightleftarrows SH' + OH'$ zugunsten von S'' verschiebt. Danach sind ein tunlichst hoher Na_2S-Gehalt des Elektrolyten, Gegenwart von $NaOH$ und niedrige Stromdichte die Bedingungen zur Trennung von Antimon und Zinn in Sulfosalzlösung.

Soll dann aber aus der antimonfreien Lösung das Zinn quantitativ abgeschieden werden, so muß sein Abscheidungspotential wieder herabgesetzt werden. Da in einer Ammoniumsalzlösung die OH'-Konzentration weit kleiner ist als in der entsprechenden Natriumsalzlösung, ist dort das hydrolytische Gleichgewicht der S'' sehr zu deren Ungunsten verschoben[1]): in einer Ammoniumsulfostannatlösung herrscht also eine erheblich höhere $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration als in der entsprechenden Na-Lösung. Demgemäß ist das Abscheidungspotential des Sn aus einer Lösung von 0,39 Mol $(NH_4)_2S$, 0,13 Mol $(NH_4)_2SnS_3$, 0,29 Mol $(NH_4)_2SO_3$ in 1 l bei $D_K = 0{,}227 \cdot 10^{-2}$ Amp./qcm $\varepsilon_h = -0{,}856$ Volt, während es für die äquivalente Natriumlösung $-0{,}927$ Volt beträgt. So kann das Abscheidungspotential des Zinns wieder unter das des Wasserstoffs kommen oder mit diesem zusammenfallen; aus einer Lösung von 2,4 Mol $(NH_4)_2S$, 0,015 Mol $(NH_4)_2SnS_3$, 0,34 Mol Na_2SO_3 in 1 l wird daher Zinn bei $D_K = 0{,}227 \cdot 10^{-2}$ Amp./qcm noch mit einer Stromausbeute von 78,5 % abgeschieden, während aus etwa äquivalenter Natriumlösung nur Wasserstoffentwicklung am Zinn stattfindet. Die Zerstörung von Na_2S und die Zugabe von $NH_4^{\cdot}$ ermöglichen in Sulfosalzlösung also die quantitative Zinnabscheidung, zu deren Durchführung man hier nach den oben für solche Fälle gegebenen theoretischen Ausführungen (S. 456) gesteigerter Stromdichte bedarf.

In diesem Falle geht man also für die quantitative Abscheidung des beim Arbeiten mit konstanter Stromstärke zunächst in der Lösung gebliebenen, unedleren Metalles etwas anders vor als gewöhnlich. Während man meist, z. B. im Falle Kupfer-Nickel oder Kupfer-Zink, den zur Abscheidung des unedleren Metalles erforderlichen Abstand der Abscheidungspotentiale von Metall und Wasserstoff durch Erschwerung der Wasserstoffentwicklung, durch Verminderung der $H^{\cdot}$-Konzentration erzwingt, wird im Falle Antimon-Zinn dieser Zweck dadurch erreicht, daß die Bedingungen hergestellt werden, welche die Metallabscheidung gegenüber der Wasserstoffentwicklung erleichtern.

X. Blei.

Zum Unterschiede von den bisher erwähnten Metallen wird das Blei elektroanalytisch in der Weise bestimmt, daß es als Superoxyd auf der Anode niedergeschlagen wird[2]). Obgleich also dieses Verfahren streng genommen nicht in das Kapitel des kathodischen Verhaltens der Metalle gehört, soll es der Vollständigkeit wegen doch in diesem Zusammenhange erwähnt werden. Man benutzt zur elektroanalytischen Bleibestimmung zweckmäßig eine salpetersaure Lösung, welche etwa 10 g freie Salpetersäure (10 bis 15 ccm konzentrierte HNO_3) in 100 ccm enthält. Aus dieser scheidet sich, dank der großen Erleichterung, welche die $H^{\cdot}$-Entladung durch die Salpetersäure erfährt, an der Kathode kein Blei mehr ab, dagegen schlägt der Strom das Blei quantitativ als Superoxyd auf der Anode nieder. Man macht daher hier das Drahtnetz zur Anode und

[1]) Vgl. J. Knox, Z. Elektroch. 12, 481 (1906).

[2]) In analoger Weise kann auch Mangan elektroanalytisch als Dioxyd bestimmt werden, s. z. B. C. Engels, Z. Elektroch. 2, 416 (1895) und 3, 306 (1896) und J. Koester, ebenda 10, 553 (1904), doch dürfte diese Arbeitsweise gegenüber der gewichts- oder maßanalytischen Bestimmung des Mangans, z. B. mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd, keine Vorzüge haben.

elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,015 Amp./qcm, welche die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 2 bis 2½ Stunden, bei 50 bis 60° in etwa 1 Stunde zu vollenden gestattet. Bei lebhafter Elektrolytbewegung ist bei 2 Ampere und 60° die Bestimmung von etwa 0,15 g *Pb* in 10 Minuten zu vollenden. Das als gleichmäßiger, schwarzbrauner Niederschlag abgeschiedene Superoxyd wird unter Strom gewaschen und dann bei 230° im Luftstrom oder durch aufeinander folgendes Eintauchen in Alkohol und Aether und rasches Erhitzen [1]) getrocknet.

Die Entstehung des Bleisuperoxyds ist darauf zurückzuführen, daß der Strom an der Anode vierwertige Blei-Ionen erzeugt, und das in der Lösung so entstandene Plumbinitrat hydrolytisch in Superoxyd und freie Salpetersäure gespalten wird: $Pb(NO_3)_4 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4HNO_3$. Die angegebene Salpetersäurekonzentration hält nur verschwindende Spuren des Plumbinitrats in Lösung; bei erheblich höherem Gehalt des Elektrolyten an freier Säure können aber merkliche Mengen von Blei in der Lösung bleiben; das gleiche ist auch bei Anwesenheit von Phosphor- oder Arsensäure der Fall, so daß dann dieses Verfahren nicht durchführbar ist [2]). Auch Gegenwart von Silber oder Wismut ist zu vermeiden, da auch diese zur Bildung von Superoxyden an der Anode befähigt sind.

Da aus salpetersaurer Lösung auch Kupfer quantitativ abgeschieden wird, so erlaubt dieses Verfahren der Bleibestimmung auch eine Trennung des Bleis vom Kupfer, welches quantitativ an der Kathode abgeschieden wird, während gleichzeitig das Blei anodisch sich niederschlägt. Sind auch unedlere Metalle anwesend, so bleiben diese in Lösung, und die Elektrolyse bewirkt dann zu gleicher Zeit eine doppelte Trennung. Liegen etwa gleiche Mengen von Blei und Kupfer vor, so müssen die beiden Elektroden von etwa ähnlicher Größe sein, z. B. konaxiale Drahtnetzzylinder. Handelt es sich aber um schwach bleihaltige Metalle, z. B. Messing, welche man zur Elektroanalyse in Sulfatlösung überführt, so kann der in der Lösung aufgeschwemmte geringe Niederschlag von Bleisulfat ohne weiteres zur Bestimmung des Bleis als Superoxyd dienen, und dieses schlägt sich dann fest auf der als Anode dienenden Platinspirale nieder. Legt man die Pole eines Akkumulators an die Klemmen des Bades an, so ist alles Blei des Bleisulfats als Superoxyd auf der Anode abgeschieden, wenn das in der Lösung vorhandene Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen ist.

2. Galvanostegie und Galvanoplastik [3]).

a) Allgemeines.

Die am längsten ausgeübte technische Anwendung elektrochemischer Arbeitsweisen beruht auf der Tatsache, daß Metalle vom Strome so auf einer leitenden Unterlage niedergeschlagen werden können, daß sie einerseits diese als gleichmäßiger, glatter Ueberzug bedecken, andererseits sich dabei der Oberflächenform auf das vollkommenste anschmiegen. Die Arbeitsweise, welche sich des ersteren Umstandes bedient, um Metalle an ihrer Oberfläche mit anderen Metallen fest

---

[1]) H. J. SAND, Trans. Faraday Soc. 5, 207 (1909).

[2]) Vgl. Z. Elektroch. **16**, 832 (1910).

[3]) G. LANGBEIN, Handbuch d. elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge. 5. Aufl. 1903, Leipzig bei J. Klinkhardt. G. LANGBEIN und A. FRIESSNER, Galvanoplastik und Galvanostegie, 4. Aufl. 1904, Leipzig bei J. J. Weber. W. PFANHAUSER jun., Die elektrolytischen Metallniederschläge, 5. Aufl., Berlin 1910 bei J. Springer. H. STOCKMEIER, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik 1899 bei W. Knapp in Halle; M. SCHLOETTER, Galvanostegie, I. Teil: Ueber elektrolytische Metallniederschläge 1910; II. Teil: Ueber besondere Einrichtungen zum Plattieren, 1911 bei W. Knapp in Halle als Bd. 37 u. 40 der Monographien über angewandte Elektrochemie. Eine sehr wertvolle Zusammenstellung des bis 1914 in der Galvanotechnik Erreichten gibt W. PFANHAUSER, Z. Elektroch. **20**, 437 (1914).

zu überziehen, welche günstigere chemische, optische oder mechanische Eigenschaften besitzen als die Unterlage, bezeichnet man als Galvanostegie. Schlägt man dagegen ein Metall auf einer Unterlage nieder, um es von dieser wieder abzuheben und so ein getreues, negatives Abbild von ihr zu erhalten, so nennt man das Verfahren ein der Galvanoplastik angehöriges.

Nachdem Brugnatelli schon 1805 die galvanische Vergoldung mittels Cyankalilösung beobachtet hatte, begannen um 1840 Elkington und Wright in England, Christophle in Paris, Werner Siemens [1]) in Deutschland der galvanischen Versilberung und Vergoldung technische Bedeutung zu verschaffen, die aber erst eine sehr erhebliche wurde, als die Batterien, mit denen zunächst gearbeitet wurde, der Dynamomaschine Platz machten. Heute sind galvanische Versilberung und Vergoldung unentbehrliche, in großem Maßstabe betriebene Arbeitsweisen des metallurgischen Kunstgewerbes; die letztere hat die alte Feuervergoldung so völlig verdrängt, daß sie heute kaum jemand in den Kulturländern mehr technisch ausübt; mehr als 90% aller im Handel befindlichen versilberten Waren sind galvanisch versilbert. Hierzu kam, zuerst in Amerika technisch ausgebildet, in den 70er Jahren die schon 1842 von Boettger in Frankfurt erfundene galvanische Vernickelung, welche dem Umfange nach den ersten Platz in der Galvanotechnik sich erworben hat. Nur wenig hinter ihr zurück steht die erst zu Beginn der 90er Jahre entwickelte galvanische Verzinkung, als eine im größten Maßstabe betriebene Arbeitsweise. In der jüngsten Zeit ist auch die galvanische Verbleiung und Verzinnung gelungen und wird mit Erfolg technisch angewandt. Neben manchen großen Fabrikanlagen, welche alle diese Verfahren gemeinsam oder einzelne von ihnen in größerem Maßstabe betreiben, bestehen sehr viele kleine Anstalten, welche nur die eine oder andere galvanische Operation handwerksmäßig ausführen.

Die Galvanoplastik wurde von Jakoby in Petersburg entdeckt, als er sah, daß das im Daniell-Element auf dem Kupferpol sich niederschlagende Kupfer auf das getreueste allen Unebenheiten der Elektrode sich anschmiegt. Im Jahre 1838 legte er der Petersburger Akademie die ersten galvanischen Nachbildungen von Medaillen vor. Seine Entdeckung wurde bald vervollkommnet, als 1840 Murray fand, daß man durch Graphitüberzüge jeden nichtleitenden Gegenstand mit einer leitenden, galvanisch mit Metall zu bekleidenden Oberfläche versehen kann, und als dann Wachs und Guttapercha diese Materialien wurden, mit denen man die Matrizen für die Galvanos meistens fertigte. In dieser Form hat sich die Galvanoplastik zu einem außerordentlich wichtigen Zweige aller Vervielfältigungstechnik und des graphischen Kunstgewerbes entwickelt. Wichtige Fortschritte hat sie gemacht, seitdem man Bleiabdrücke als Matrizen herzustellen gelernt hat, und auch Nickel- und Eisenüberzüge für galvanische Vervielfältigung nutzbar gemacht sind.

Welchen Umfang die galvanotechnischen Arbeiten angenommen haben, erhellt daraus, daß 1914 die jährlich bei ihnen insgesamt niedergeschlagenen Metallmengen auf etwa 15000 Tonnen geschätzt wurden [2]).

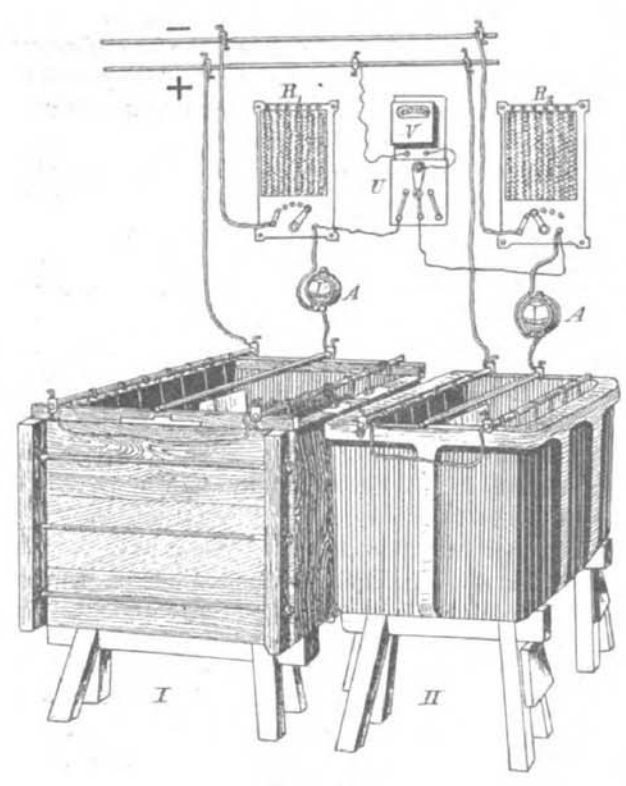
Die allgemeine Arbeitsweise in Galvanostegie und Galvanoplastik besteht darin, daß die mit einem Metall zu überziehenden Gegenstände als Kathoden in eine Lösung dieses Metalles und gegenüber von möglichst reinen Anoden aus eben diesem Metalle eingehängt werden. Man arbeitet also mit löslichen Anoden, welche ebensoviel Metall der Lösung zuführen sollen, als der Strom ihr an der Kathode entzieht, so daß, theoretisch wenigstens, das Bad unverändert bleibt. Für die Aufnahme des Elektrolyten benutzt man allgemein rechteckige Wannen aus

---

[1]) W. Siemens, Lebenserinnerungen S. 25 u. ff.

[2]) W. Pfanhauser, Z. Elektroch. **20**, 438 (1914).

glasiertem Steingut oder innen mit Blei ausgeschlagene Holzwannen. Auf ihrem oberen Rande besitzen sie Vertiefungen, in welche quer über das Bad mehrere parallele starke Kupferstangen gelegt sind. Diese werden abwechselnd mit dem negativen bzw. positiven Pole der Stromquelle verbunden und dienen zum Anhängen der galvanisch mit Metall zu überziehenden Gegenstände bzw. der Anodenbleche. Sind mehrere Bäder vorhanden, so werden sie stets parallel geschaltet (Fig. 105), da anderenfalls, also bei Hintereinanderschaltung, der Betrieb eines Bades nicht unabhängig vom anderen wäre, die Ausschaltung e i n e s Bades auch diejenige anderer Bäder im Gefolge hätte, was oft unerwünscht oder sogar schädlich wäre.



Figur 105.

Die anzuwendenden Dynamomaschinen dürfen also für keine wesentlich höhere Spannung eingerichtet sein, als der Klemmenspannung e i n e s Bades entspricht, bzw. bei Benutzung verschiedenartiger Bäder und der gleichen Stromquelle, der höchsten Klemmenspannung, welche eines derselben erfordert, und welche nicht über 3,5 Volt, vielfach darunter, liegt. Solche Niedervoltmaschinen sind für Stromstärken bis 10 000, ja bis 30 000 Ampere im Betriebe. Im übrigen weisen, den verschiedenen Zwecken entsprechend, die Arbeitsweisen in Galvanostegie und Galvanoplastik mancherlei Unterschiede auf.

b) Galvanostegie.

Bei der Galvanostegie wird, wie schon erwähnt, der Zweck verfolgt, einen Metallgegenstand mit einem anderen Metall in gleichmäßiger, glatter, fest haftender Schicht zu überziehen. Hierzu muß einerseits der zu behandelnde Metallgegenstand, andererseits die Natur des Elektrolyten und der Verlauf der Elektrolyse gewissen Bedingungen genügen.

Der galvanisch zu umkleidende Metallgegenstand muß zunächst eine möglichst glatte, rein metallische Oberfläche besitzen. Von Haus aus ist das niemals der Fall, sondern von den Operationen her, welche bei seiner Formung angewendet wurden, hat jeder Metallgegenstand Rauhigkeiten, oft auch eine Oxydschicht auf seiner Oberfläche. Zu deren Entfernung werden mechanische und chemische Mittel angewendet. Die ersteren bestehen darin, daß man die Gegenstände mit Drahtbürsten reinigt, oder sie einem Sandstrahlgebläse aussetzt, oder sie, wenn es sich um Bleche handelt, poliert. Bei allen diesen Behandlungen bekommen die gereinigten Metallgegenstände, und sei es schließlich nur durch Berührung mit den Händen, fettige Ueberzüge, welche durch Waschen mit Alkalilauge, Sodalösung oder mit Kalkbrei, unter Umständen auch mit Benzin, auf

das sorgfältigste entfernt werden müssen, soll später ein gleichmäßiger, festhaftender Metallüberzug erhalten werden. Eine zugleich mechanische und chemische Reinigung erzielt man durch die elektrolytische Entfettung. Diese besteht darin, daß man die zu reinigenden Metallteile in Lösungen, z. B. von Alkalikarbonat, zur Kathode macht: der freiwerdende Wasserstoff reduziert Metalloxyde und sprengt ferner lockere Oxyd- oder Fetteilchen ab, während das an der Kathode entstehende Alkali lösend auf Fette wirkt[1]). Gegenstände aus Kupfer, Bronze oder Messing erhalten ihre Reinigung auf chemischem Wege, indem sie zunächst entfettet und dann gebeizt werden. Letzteres geschieht durch kurzes Eintauchen in eine sogenannte Vorbrenne, d. h. 54 prozentige, 0,5 % Kochsalz enthaltende Salpetersäure, welcher 1 % Ruß zugesetzt wird, um salpetrige Säure zu erzeugen, und darauf folgendes Eintauchen in sogenannte Gelbbrenne, d. h. eine Mischung von 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, 75 Teilen 62 prozentiger Salpetersäure und 1 Teil Kochsalz. Man spült nach geschehener kurzer Einwirkung die Säure sehr gründlich ab und hängt die noch feuchten Waren sofort in die Bäder ein.

Hierbei ist Sorge zu tragen, daß die Waren auch alsbald unter Strom kommen, da ein irgend längeres, stromloses Verweilen in den Bädern häufig die Waren durch die Einwirkung des Wassers mit einer ganz dünnen Hydroxydhaut umkleidet, welche dem Anhaften des später niederzuschlagenden Metalles hinderlich ist. Bei sehr unedlem Metall, wie z. B. Aluminium, tritt diese Erscheinung auch bei aller Vorsicht so leicht ein, daß solche Metalle für galvanisches Ueberziehen mit anderen Metallen sehr wenig geeignet sind[2]). In diesen Dingen liegt auch der Grund, daß man es z. B. bei der Vernickelung zweckmäßig vermeidet, während der Erzeugung eines galvanischen Metallniederschlages den Strom zu unterbrechen: die nach der Unterbrechung abgeschiedenen Metallteile haften dann oft nur schlecht oder gar nicht auf dem vorher erzeugten Metallüberzuge.

Sind alle hier beschriebenen Vorsichtsmaßregeln auch sorgfältig innegehalten, so sind damit doch noch nicht alle Bedingungen für die Erzielung guter galvanischer Metallniederschläge erschöpft. Das gegenseitige Verhalten der Metalle bedingt noch mancherlei Rücksichtnahme.

Wird eine aus einem weniger edlen Metall M_1 bestehende Elektrode in die Lösung eines edleren Metalles M_2 getaucht, so schlägt sich dieses, wie wir oben (S. 184) sahen, auf jenem nieder. Man benutzt diese Tatsache zum sogenannten Galvanisieren durch Eintauchen, indem man ein unedleres Metall in die Lösung eines edleren taucht oder mit einem wässerigen Brei eines Salzes des letzteren verreibt und so einen dünnen Ueberzug dieses Metalles auf dem unedleren erzeugt.

Daß diese einfachen Verhältnisse unter Umständen gewisse Störungen erleiden, haben wir oben (S. 185) schon gesehen. Sie zeigen sich besonders darin, daß manchmal die, zumal aus verdünnteren Lösungen der einfachen Salze durch ein unedleres Metall hervorgerufenen Fällungen das fällende Metall nicht als zusammenhängende Schicht überziehen, wie Kupfer auf Eisen sich als roter Niederschlag abscheidet, sondern daß sie auf ihm als lockere, oft auch das fällende Metall enthaltende Pulver erscheinen.

In Fällen, in denen dies eintritt, wie z. B. beim Eintauchen von Zink, Kadmium, Zinn in die Lösungen einfacher Salze von Kupfer oder Silber, oder von Zink in die von Nickel, können letztere auch nicht galvanisch auf ersteren festhaftend niedergeschlagen werden. Es besteht nun die Tatsache, daß man beim Kupfer

---

[1]) Vgl. C. F. Burgess, El. World **32**, 445 (1908); D. R. P. 121674.

[2]) Vorschläge, diesem Uebelstand abzuhelfen, D. R. P. 65839, 72773. Vgl. ferner Chr. Goettig, Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 1824 (1894); Ch. Burgess und C. Hambuechen, Elektroch. Ind. **2**, 85 (1904).

auch in solchen Fällen zum Ziel kommen kann, wenn man statt der einfachen Salze Komplexsalze benutzt. So überzieht sich Zink in Lösungen von Kaliumcuprocyanid oder von Kaliumkupfertartrat von selbst mit glattem, rotem Kupfer und kann daher hier auch gut galvanisch verkupfert werden. Vielleicht sind es die auf der Annäherung der Gleichgewichtspotentiale dieser Metalle in solchen Lösungen beruhende Verminderung der Triebkraft für die Metallfällung und der ihr entgegenstehende hohe Reaktionswiderstand, welche hier eine langsamere und darum dichtere Kupferabscheidung bewirken, die in der Tat hier weit träger als aus Sulfatlösung vor sich geht. Ein edleres Metall ferner, welches auch in seinen einfachen Salzlösungen keine Neigung zur Bildung pulveriger Niederschläge mit unedleren Metallen besitzt und diese daher meistens beim Eintauchen oder bei kathodischer Polarisierung gleichmäßig überzieht, ist das Quecksilber. Benutzt man die eine oder andere Tatsache, um unedlere Metalle zunächst mit Kupfer oder Quecksilber zu überziehen, so kann dann auf solcher Zwischenschicht ein Metall, welches unmittelbar auf dem Grundmetall nicht haftet, ohne Schwierigkeit als glatter und fester galvanischer Ueberzug niedergeschlagen werden. Die Verkupferung aus Komplexsalzlösungen, bzw. die Vermessingung aus cyankalischer Lösung oder die Verquecksilberung (Verquickung) sind daher wichtige Zwischenoperationen der Galvanostegie. So wird die Schwierigkeit, die durch die Neigung des Zinks, Nickel z. B. aus seiner Sulfatlösung pulverig zu fällen, für die Vernickelung von Zinkoberflächen besteht, dadurch behoben, daß man das Zink zunächst verkupfert oder vermessingt und erst hierauf das Nickel niederschlägt. Sehr allgemein ist eine vorbereitende Verkupferung oder Verquickung für galvanische Abscheidung von Silber und Gold.

Das Auftreten des fällenden Metalles in den Metallabscheidungen hängt, wie oben ausgeführt wurde, mit der Fähigkeit vieler Metalle zusammen, ineinander zu diffundieren, und erfährt dann, wenn diese sich auch miteinander zu verbinden vermögen, eine besondere Erleichterung. Die beiden Metalle gelangen dann in eine atomare Durchdringung, wie sie für viele im Schmelzfluß bestehende Legierungen bekannt ist. Wir haben auch diese Gebilde oben als Legierungen bezeichnet trotz des zwischen ihnen und jenen hinsichtlich der Regelmäßigkeit ihres Gefüges bestehenden Unterschiedes. Wir wollen in diesem Sinne auch jetzt die schon durch bloßes Ineinanderdiffundieren entstehenden atomaren Durchdringungen als Legierungen bezeichnen. Der Umstand, daß solche entstehen können, wenn ein Metall auf dem anderen sich niederschlägt, ist allem Anscheine nach in vielen Fällen von Wichtigkeit für das F e s t h a f t e n g a l v a n i s c h e r N i e d e r s c h l ä g e a u f i h r e r U n t e r l a g e[1]). An diese Eigenschaft sind um so höhere Anforderungen zu stellen, als oft galvanisch überzogene Metalle, Bleche oder Drähte, hohen mechanischen Ansprüchen genügen müssen. Da gerade Kupfer und Quecksilber ein sehr ausgeprägtes Bestreben haben, sich mit anderen Metallen zu legieren, so befördern die vorerwähnten Maßnahmen auch nach dieser Richtung ein tunlichst inniges Verwachsen der galvanischen Niederschläge mit dem Grundmetall. Damit ist nicht gesagt, daß dies ohne Legierungsbildung etwa ausgeschlossen wäre. Bei sehr inniger Berührung des Grundmetalles mit dem niedergeschlagenen könnten auch bloße Adhäsionskräfte der Vereinigung beider hohe Festigkeit geben[2]). Ob dies tatsächlich eintritt, ist noch nicht bewiesen; dagegen ist es in den meisten technisch hergestellten, galvanischen Niederschlägen sehr wahrscheinlich, in einzelnen Fällen, z. B. von Zink auf Eisen, Kupfer oder Platin, sowie von Nickel auf Kupfer einwandfrei erwiesen, daß Ueberzug und Grundmetall an der Berührungsstelle sich legieren und so

---

[1]) Vgl. F. HABER, Grundriß der technischen Elektrochemie (R. Oldenbourg, München und Leipzig 1898). S. 280; F. KAHLENBERG, Elektroch. Ind. 1, 201 (1903).

[2]) C. F. BURGESS und C. HAMBUECHEN, Jour. Phys. Chem. 7, 409 (1903).

ineinander festwurzeln. In allen diesen Fällen haften Grund- und Niederschlagsmetall besonders fest aneinander. In anderen Fällen freilich, z. B. für Kupfer oder für Nickel auf polierten Stahlwaren, beobachtet man oft ein ungenügendes Festhaften, obgleich wenigstens im letzteren Falle sehr wohl eine Legierung entstehen könnte. Sehr interessant ist es, daß Blei- oder Zinnüberzüge auf Eisen wenig festhaften, wenn sie aus saurer Lösung auf ihm niedergeschlagen werden, sehr gut aber haften, wenn dies in alkalischer Lösung geschieht. Vielleicht spielt hierbei die Entstehung der Eisenwasserstofflegierungen eine Rolle [1]). Jedenfalls liegen hier noch manche der Klärung bedürftige, auch technisch wichtige Fragen vor.

Da die galvanischen Metallniederschläge glatt und dicht sein sollen, so darf man als Elektrolyten nur bei wenigen Metallen die Lösungen einfacher Salze benutzen, da diese zumeist einen zu grob kristallinen Beschlag geben, und muß oft zu Komplexsalzlösungen greifen. Als solche werden fast ausschließlich die Doppelcyanide technisch benutzt.

Um rasch zu arbeiten, wendet man tunlichst nicht zu niedrige Stromdichten an; diese sind aber mit Rücksicht auf die Schönheit des Metallniederschlages nicht beliebig zu steigern, sondern an bestimmte, durch Erfahrung festgestellte Grenzen gebunden. Da oft die Waren eine sehr unregelmäßige Gestalt haben, ist es nicht möglich, die an der Kathode herrschende Stromdichte zu bestimmen; man bezieht diese daher auf den Badquerschnitt oder auch auf die wirksame Fläche neuer Anoden. Die galvanisch zu überziehenden Gegenstände bringt man unter guter Ausnutzung des Badquerschnittes möglichst symmetrisch zwischen zwei Anoden, mit ihren breitesten Seiten diesen zugewandt. Als Anoden dienen gewöhnlich dicke, sehr reine Metallbleche von solcher Struktur, daß sie sich recht gleichförmig auflösen.

Von Wichtigkeit ist es, daß die galvanischen Niederschläge auf den Waren eine möglichst gleichmäßige Dicke erhalten. Dazu ist eine gleichförmige Verteilung der Stromdichte über die ganze Warenfläche anzustreben. Dem steht schon bei ebenen Blechen der Umstand im Wege, daß durch den vermehrten Stromlinienaustritt an den Rändern und Ecken hier die Stromdichte größer ist als in der Mitte der Bleche, daher bei länger fortgesetzter Metallabscheidung dort dickere Niederschläge in Gestalt von Wülsten entstehen. Noch mehr können solche Ungleichförmigkeiten an profilierten, Kanten und Hohlräume gleichzeitig zeigenden Waren hervortreten. Das Mittel, der Schwierigkeit zu begegnen, zeigt die Theorie darin, daß die Spannungsersparnis, die die Verminderung des Badwiderstandes gegenüber Kanten und Spitzen (S. 98) veranlaßt, durch den Mehrbedarf an Spannung ausgeglichen wird, den die Abscheidung des Metalles bei höherer Stromdichte benötigt gegenüber dem bei niederer Stromdichte [2]). Dieser ist aber im allgemeinen klein gegenüber jenem; es ist daher diese Forderung nicht ohne weiteres zu verwirklichen. Man kann dies aber durch geeignete Wahl und Zusammensetzung des Bades erreichen, wenn man Elektrolyte wählt, aus denen die Metallabscheidung ein von der Stromdichte stark abhängiges Kathodenpotential verlangt, und deren spezifischer Widerstand ein geringer ist. Für Metalle, deren Abscheidung im allgemeinen annähernd reversibel geschieht, erfüllen Komplexsalzlösungen die erstere Forderung oft gut; für Nickelabscheidung tun es schon einfache Salzlösungen von gewöhnlicher Temperatur. Ein Zusatz gut leitender, neutraler Salze, wie der der Alkalisulfate,

[1]) M. SCHLOETTER, Chem. Ztg. 38, 289 (1914).

[2]) W. PFANHAUSER, Z. Elektroch. 7, 895 (1901). Beispiele, bei denen diese Momente auf die Feinstruktur ebener galvanischer Metallniederschläge einwirken, wurden schon oben (S. 386 u. 392) für zwei Fälle angeführt, für welche die Beziehungen der Elektrolytzusammensetzung zu den Abscheidungspotentialen bekannt sind.

des Ammonium- oder des Magnesiumsulfats, bzw. der entsprechenden Chloride, sogenannter Leitsalze, genügt der zweiten Forderung. Dann kann die Erleichterung, welche die Metallabscheidung bei verminderter Stromdichte erfährt, sie gerade in die Vertiefungen der zu überziehenden Oberfläche lenken, wenn durch die dort herrschende kleine Stromdichte das Kathodenpotential der Metallabscheidung so weit erniedrigt ist, daß dadurch der Mehraufwand an Spannung ausgeglichen ist, den der Strom braucht, um auf dem bis an diese Stellen verlängerten Wege durch den Elektrolyten hindurch die Kathode zu erreichen. Von in dieser Weise eingerichteten Bädern sagt man, daß sie in die Tiefe arbeiten, oder daß sie gute Stromlinienstreuung haben. In manchen Fällen erzielt man auf diese Weise so gute Wirkungen, daß z. B. Röhren selbst im Innern einen gleichmäßigen galvanischen Ueberzug erhalten. Alle Momente, die der Metallabscheidung bei niedriger Stromdichte entgegenwirken, wie z. B. größere H-Konzentration in Nickellösungen (S. 366), stören die Tiefenwirkung der Bäder. Andererseits werden Bäder mit guter Streuung auch Ungleichförmigkeiten in der Metallabscheidung selbst einzuebnen suchen, also, wie früher (S. 386) schon erörtert ist, für glatte Metallabscheidung auf ebenen Flächen besonders geeignet sein. Wieweit dabei die Leitsalze nur in der angegebenen Weise wirken, oder ob auch andere, in den Komplexsalzen sicherlich vorhandene, besondere, die Art der Kristallisation beeinflussende Momente vorhanden sind, wie z. B. vorübergehendes oder dauerndes Mitübertreten der Kationen der Leitsalze in das Kathodenmetall, ist noch eine offene Frage. Ueberhaupt ist die systematische experimentelle Bearbeitung dieser Angelegenheit noch sehr erwünscht; sie wäre für Wissenschaft und Technik gleich wertvoll.

Man darf freilich nicht glauben, daß allein durch richtige Zusammensetzung der Bäder das Problem ganz allgemein gelöst wäre. Die Theorie zeigt schon, daß für extreme Fälle, scharfkantige Gegenstände oder große und tiefe Hohlräume, auf jenem Wege allein eine gleichmäßige Verteilung galvanischer Niederschläge kaum zu erreichen ist. Man muß dann noch andere Mittel zu Hilfe nehmen, wie z. B. die Anordnung von Glasstreifen als Blenden vor Kanten oder die Benutzung einer stabförmigen, beweglichen Hilfsanode, die man in das Innere von Hohlkörpern einführt.

Die Dicke des Metallniederschlages wechselt je nach dem Gebrauche des betreffenden Gegenstandes in weiten Grenzen, von wenigen tausendstel Millimetern starker Vernickelung billiger Spielzeuge bis zu 0,2 mm starker Versilberung von Eßbestecken, und demnach wechselt auch die Zeit, während welcher die Gegenstände im Bade verweilen. Das Gewicht niedergeschlagenen Edelmetalles findet man aus der nach Stromstärke und Elektrolysendauer sich ergebenden aufgewandten Strommenge. Ganz genau abgrenzen kann man es mit Hilfe der sogenannten metallometrischen Wage, wie sie namentlich durch Roseleur eingeführt ist. An Stelle der einen Schale sind an ihrem Wagebalken die Kathoden aufgehängt, auf der anderen Schale befindet sich das Gewicht, bis zu welchem man die Kathode zunehmen lassen will. Ist dies erreicht, so sinkt die Kathode herab und unterbricht zugleich den elektrolysierenden Strom.

Die fertig behandelten Waren werden aus dem Bade entfernt, gut abgespült, in heißes Wasser eingetaucht und dann mit warmen, trockenen Sägespähnen abgerieben, welche ihnen alle Feuchtigkeit entziehen.

Die galvanischen Niederschläge haben nun oft noch nicht das Aussehen, welches man wünscht: sie erscheinen, wie z. B. die Versilberung oder manche Vernickelung, matt statt glänzend und bedürfen daher schließlich noch der Polierung.

Besondere Erwähnung verdient noch die Arbeitsweise, welche man zur Galvanisierung kleiner Massenartikel, z. B. von Nägeln, Schrauben und ähnlichem, anwendet. Sie werden zunächst zur Vorbereitung in einer rotierenden Trommel

mit Sand gescheuert und dann ebenfalls in einer rotierenden Trommel galvanisiert. Diese hat eine durchlochte Außenwand aus nicht leitendem Material, welche an ihrer Innenseite eine Anzahl der Achse der Trommel parallel angebrachter, untereinander leitend verbundener und mittels eines Schleifkontaktes in Verbindung mit der Stromquelle stehender Kupferleisten trägt; zwischen diesen befindet sich die Ware. Die Anode umgibt die Trommel auf deren Unterseite.

Betreffs der Eigenschaften der galvanischen Niederschläge darf man nicht vergessen, daß es sich bei ihrer Entstehung um Aneinanderlagerung von Kriställchen handelt. Sind diese hierbei auch stets von großer Feinheit, so kann es doch niemals ausbleiben, daß der Metallniederschlag eine gewisse Porosität besitzt, die man durch Verstärkung des Niederschlages wohl vermindern, kaum aber immer ganz aufheben kann. Gelangt nun ein galvanisch mit fremdem Metall überzogenes Metallstück in Berührung mit irgendeiner wässerigen Flüssigkeit, so kann diese in die Poren eindringen, es bildet sich zwischen Beschlag und Grundlage ein galvanisches Element, in welchem das unedlere Metall allmählich sich auflöst oder oxydiert. Insofern sich dieser Angriff zunächst nur an wenigen kleinen Stellen (bei dickeren galvanischen Ueberzügen wohl nur an Stellen, wo diese mechanisch verletzt wurden) betätigt, während die Hauptfläche des galvanisierten Metalles der zerstörenden Lösung noch ferngehalten wird, wirkt ein galvanischer Ueberzug eines edleren Metalles schützend auf ein unedleres. Allmählich freilich wird durch den erfolgten Angriff die Porosität da, wo sie Flüssigkeit bis auf das Grundmetall durchließ, immer stärker, und schließlich kann der galvanische Ueberzug nach weitgehender Bloßlegung des Grundmetalles das Gegenteil einer schützenden Wirkung ausüben. Nur wenn der galvanische Ueberzug negativer ist als das überzogene Metall, z. B. bei verzinktem Eisen, wird er auch dann dessen Oxydation verhindern, dafür aber oxydiert sich dann das überziehende Metall verhältnismäßig lebhaft. Von der Dicke und Gleichmäßigkeit eines galvanisch niedergeschlagenen edleren Metalles wie von der Stärke des chemischen Angriffes an den von Anfang an vorhandenen Poren wird es abhängen, wie lange der galvanische Ueberzug seinen chemischen Schutz betätigt. Da die Lebensdauer der galvanisch überzogenen Gegenstände immer eine beschränkte ist, kann der ihnen erteilte Schutz gegen die schwachen chemischen Einflüsse der Atmosphäre ein sehr wirksamer sein. Dagegen vermeidet man zweckmäßig überhaupt, durch galvanische Niederschläge Metalle vor stärkeren chemischen Angriffen zu schützen. So hat sich gezeigt, daß man heiße konzentrierte Schwefelsäure, welche Gold weniger angreift als Platin, doch nicht in galvanisch vergoldeten Platinpfannen eindampfen darf; eine solche Vergoldung steigert nur den Angriff der Schwefelsäure, während ein aufgewalzter und daher völlig dichter Goldüberzug von gleicher Stärke den gewünschten Schutz gibt.

I. Vernickelung.

Da das Nickel ein hartes und sehr politurfähiges Metall von silberähnlicher Farbe ist und den atmosphärischen Einflüssen gut widersteht, andererseits auch leicht als glatter, dichter Ueberzug elektrolytisch abgeschieden wird, so benutzt man die galvanische Vernickelung sehr viel, um Eisen- oder Zinkwaren dauernd eine schöne glänzende, Zinn- (Weißblech-), Blei oder Britanniawaren eine blanke und harte Oberfläche zu erteilen. Zwecks guter Haftung der Nickelniederschläge läßt man der Vernickelung meist eine Verkupferung oder besser eine Vermessingung voraufgehen. Der Gebrauch der galvanischen Vernickelung ist heute ein selten fehlender Teil des Betriebes der mannigfaltigsten Metallwaren- oder Feinmaschinenfabriken (z. B. Nähmaschinen, Fahrräder) und hat dadurch einen sehr

bedeutenden Umfang und hohe wirtschaftliche Bedeutung erlangt [1]). So einfach der Prozeß erscheint, so ist er doch mannigfachen, durch das eigenartige elektrochemische Verhalten des Nickels bedingten Störungen ausgesetzt [2]).

Wie schon bei der allgemeinen Erörterung über die Form der kathodischen Metallniederschläge (S. 380 u. 385) näher besprochen wurde, wird das Nickel schon aus den Lösungen seiner einfachen Salze, seines Chlorids und Sulfats, in dichter und glatter, für galvanische Ueberzüge sehr geeigneter Form niedergeschlagen. Diesem Vorgange aber stehen sehr bedeutende, in Sulfatlösungen noch etwas höher als in Chloridlösungen gelegene Reaktionswiderstände (S. 355) entgegen, infolge deren bei der von der Galvanotechnik fast stets benutzten gewöhnlichen Temperatur und bei den mittleren Stromdichten von 0,003 bis 0,005 Amp./qcm für 1,0 bis 0,3 normale, ganz schwach saure Nickelchloridlösungen Kathodenpotentiale von $\varepsilon_h = -0{,}55$ bis $-0{,}60$ Volt und in Sulfatlösungen noch um etwa 0,07 Volt unedlere Werte erreicht werden. Nur durch Anwendung wesentlich konzentrierterer Lösungen, die aber die Galvanotechnik mit Rücksicht auf die stets mit den Waren aus dem Bade genommenen Lösungsteile und die dadurch bedingten Salzverluste gern vermeidet, und besonders durch gesteigerte Temperatur können die Abscheidungspotentiale des Nickels sehr erniedrigt werden; bei 75° z. B. liegen sie für die oben genannten Bedingungen in Chloridlösungen bei $\varepsilon_h = -0{,}29$ bis $-0{,}35$ Volt, in Sulfatlösungen bei $\varepsilon_h = -0{,}42$ bis $-0{,}46$ Volt. Da diese Potentiallage es stets bedingt, daß die Wasserstoffentwicklung am Nickel aus irgend höherer $H^{\cdot}$-Konzentration erheblich leichter als die Nickelabscheidung stattfindet, so dürfen Nickelbäder mit Rücksicht auf die Stromausbeute an Nickel sowie auf eine gute Stromlinienstreuung immer nur eine ganz schwache Ansäuerung erfahren [3]). Andererseits muß eine solche bestehen, da, wie aus den Ausführungen auf S. 366 u. 367 hervorgeht, sonst bei den meist von der Technik angewandten Konzentrationen und Temperaturen infolge der Mitentladung der $H^{\cdot}$ des Wassers an der Kathode oxydhaltige schwarze oder grüne Niederschläge sich bilden. Da stets an der Kathode $H^{\cdot}$ neben $Ni^{\cdot\cdot}$ entladen werden, wird dauernd hier die Konzentration der freien Säure vermindert; es ist daher die wichtige Aufgabe der Technik für Aufrechterhaltung einer nach oben und unten begrenzten kleinen $H^{\cdot}$-Konzentration zu sorgen, wobei man darauf zu achten hat, daß diese dicht an der Kathode, wo sie allein nötig ist, auch wirklich vorhanden ist. Würde z. B. die Stromdichte im ganzen oder an einzelnen Stellen der Waren sehr steigen, so könnte hier die Lösung an den von den Entladungsvorgängen bevorzugten $H^{\cdot}$ so verarmen, daß sie neutral würde und oxydisches Nickel abschiede. Der Säuerungsgrad und dazu auch die meist nur durch gelegentliche, leichte Bewegung der Waren bewirkte Durchrührung des Elektrolyten sind daher mit der Stromdichte zu steigern.

Der mit dem Nickel abgeschiedene Wasserstoff legiert sich zum ganz kleinen Teil mit dem Metall und erteilt ihm, wie wir oben schon erläuterten, eine gewisse Neigung zum Abblättern. Da dies in schwachsauren Bädern, solange sie ganz eisenfrei sind, nur bei 0° und in ganz verdünnter Nickellösung merklich hervortritt, so brauchte die Technik diese Eigenart des Nickels nicht zu fürchten, wenn sie ihre Bäder hinreichend eisenfrei halten könnte. Das ist aber kaum auf die Dauer praktisch durchführbar, zumal die im Handel vorkommenden Nickelsalze wie Nickelanoden sehr leicht etwa 0,1 %, ja oft weit mehr, ihres Metallgehaltes

---

[1]) Ueber Einrichtung größerer Vernickelungsanlagen s. W. PFANHAUSER, Metallurgie **1**, 316 (1904).

[2]) Eine Zusammenstellung der Erfahrungen vieler Forscher betr. der galvanischen Vernickelung und Verkobaltung gibt O. P. WATTS, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23**, 99 (1913).

[3]) Vgl. auch R. RIEDEL, Z. Elektroch. **21**, 5 (1915). Völlig irreführend sind die Angaben von C. W. BENNETT, H. C. KENNY und R. P. DUGLIES, Jour. Physic. Chem. **18**, 373 (1914).

an Eisen enthalten. Da aber auch dieses Metall durch sein Uebergehen in den Kathodenniederschlag diesem eine große Neigung zum Abblättern erteilen kann (S. 376), so sind die Verunreinigungen an Eisen die Hauptursache des bei der galvanischen Vernickelung leicht sehr störenden Abblätterns. Dabei braucht ein eigentliches Abrollen des Kathodenmetalles noch gar nicht einzutreten; das Vorhandensein innerer mechanischer Spannungen in ihm genügt schon, um das feste Zusammenhalten der übereinander sich absetzenden Metallschichten so zu lockern, daß bei nachträglicher mechanischer Bearbeitung (Polieren) die Vernickelung sich abschürft. Durch Benutzung gerauhter Kathoden kann man dem Abblättern der Nickelniederschläge entgegenwirken[1]). Hierdurch aber beeinträchtigt man nur die Betätigung vorhandener Spannungen; richtiger ist es wohl, überhaupt dem Auftreten der Spannungen entgegenzuwirken. Als Mittel zu diesem Zwecke hat die Erfahrung gelehrt, daß man bei gewöhnlicher Temperatur mit nicht zu verdünnter Lösung, nicht unter 0,3-*n*, nicht zu hoher Stromdichte, nicht über 0,01 Amp./qcm, arbeiten soll, und die Acidität nicht allzu tief sinken lassen soll: in schwach eisenhaltigen Bädern geht einer $H^{\cdot}$-Konzentration, bei welcher schon oxydische Nickelniederschläge entstehen, unmittelbar eine solche voraus, welche eine besonders starke Neigung zum Abblättern des Nickels hervorruft. Alle diese, das Abblättern fördernden Momente haben sich zugleich als solche erwiesen, welche dem Uebergang des Eisens in das Nickel und zugleich der Ungleichförmigkeit seiner Verteilung in den aufeinanderfolgenden Schichten Vorschub leisten[2]). Immerhin kann man auch unter günstigen Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur aus schwach eisenhaltiger Lösung nur selten Nickelniederschläge von wesentlich mehr als 0,01 mm Dicke erreichen, ohne daß die Neigung zum Abblättern bemerkbar würde, während aus ganz eisenfreier Lösung selbst mit $D_K = 0{,}025$ Amp./qcm bei 20° aus 1-*n*-$NiSO_4$-Lösung ganz glatte und feste Niederschläge von 0,1 mm Stärke und mehr zu erhalten sind. Für sehr viele technische Zwecke genügt schon jene ganz dünne Vernickelung durchaus, ja oft werden noch weit dünnere hergestellt. Für beliebig starke Vernickelung aber muß man durch gesteigerte Temperatur die auch für die Mitabscheidung des Eisens sicher stark mitbestimmenden kathodischen Reaktionswiderstände tunlichst herabsetzen: bei 70 bis 80° kann man z. B. aus 1-*n*-$NiSO_4$-Lösung, noch besser aus konzentrierterer, beliebig dicke, sehr glatte und gleichmäßige Nickelüberzüge herstellen[3]). Bei großem Eisengehalt im Bade (z. B. mit Anoden von 2 bis 3 % *Fe* und bei $D_K = 0{,}02$ Amp./qcm und 70 bis 75°) versagt freilich auch dieses Mittel; überhaupt sollte die Technik, nachdem jetzt die Ursache des Abblätterns sicher erkannt ist, mehr als bisher auf tunlichste Fernhaltung des Eisens aus den Nickelbädern achten. In gewissem Maße ist man dieser Forderung unbewußt schon nachgekommen: man läßt nämlich frische Bäder eine Zeitlang „sich einarbeiten", d. h. man rechnet damit, daß erst nach einiger Zeit des Gebrauches ein Nickelbad befriedigende Vernickelung liefert. Da ein Eisengehalt der Lösung verhältnismäßig leichter als das Nickel abgeschieden wird, so muß ein Bad im Laufe der Benutzung seinen Eisengehalt vermindern, wenn dieser anfangs in dem zur Herstellung des Bades benutzten Salze verhältnismäßig höher war, als er es im Anodennickel ist. Unter solchen Umständen muß ein im frischen Zustande unbefriedigend vernickelndes Bad mit der Dauer seiner Benutzung sich verbessernde Nickelniederschläge geben, da diese eisenärmer werden.

Hat man für die Herstellung eines oxydfreien, festen Metalles Sorge getragen, so bleibt noch übrig, auch die Struktur und damit die mechanischen Eigenschaften der Nickelniederschläge zu beeinflussen. Diese

---

[1]) R. Riedel, Z. Elektroch. 22, 281 (1916).
[2]) K. Engemann, Dissert. Dresden 1911 und Z. Elektroch. **17**, 910 (1911).
[3]) F. Foerster, Z. Elektroch. **4**, 160 (1897).

können nämlich noch von verschiedener Feinheit und Gleichmäßigkeit des Kristallkornes sein; hier bestehen alle Uebergänge zwischen einer Dichte und Feinkörnigkeit, welche völlig spiegelnde Nickelüberzüge aus dem Bade kommen läßt, und einer Struktur, bei der einzelne Kristalle nebeneinander mit dem Auge zu unterscheiden sind oder wohl gar spießig auswachsen. Auch hier bestehen wieder allgemeine Gesetzmäßigkeiten [1]), die für reine Nickellösungen dahin zusammenzufassen sind, daß mit Erhöhung des Kathodenpotentials die Neigung zur Bildung spiegelnder Niederschläge, mit seiner Verminderung die zur Ausbildung weniger größerer Kristalle zunimmt (vgl. S. 380). Dazu kommt, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Sulfatlösungen erheblich feinerkörniges Nickel geben als die Chloridlösungen [2]). Hiernach sind niedrige Temperatur, kleine Nickelsalz- und $H^{\cdot}$-Konzentration, sowie die Anwendung von Sulfatlösungen der Erzeugung spiegelnd blanker Niederschläge günstig; bei höherer Temperatur bedarf es hoher Stromdichten zu ihrer Erzeugung. Wohl aus dem Grunde, daß diese Bedingungen gerade den für das Abblättern günstigen nahestehen, sind die spiegelnden Niederschläge meist besonders spröde und beim Biegen der Unterlage zum Abspringen geneigt. Deshalb und weil auch oft die Erzielung von über die ganze Fläche spiegelnden Vernickelungen nicht mit Sicherheit zu erreichen ist, arbeitet die Technik vielfach auf mattes, möglichst feinkörniges Nickel hin und poliert die vernickelten Waren nachträglich. Bei gewöhnlicher Temperatur, $D_K = 0{,}003$ bis 0,005 Amp./qcm und einer Nickelkonzentration von 0,3 bis 1,0-n-$NiSO_4$ erhält man bei nicht zu kleiner $H^{\cdot}$-Konzentration gewöhnlich mattes, sehr feines und in dünner Schicht biegsames Nickel. Wird dabei die Stromdichte zu hoch gesteigert (z. B. über 0,02 Amp./qcm in 1-n-$NiSO_4$-Lösung), so fällt das Nickel zu rasch aus, um an der Unterlage festzuhaften, es wird dunkelgrau und pulverig, erscheint „verbrannt". Mit gesteigerter Temperatur nimmt die Größe der einzelnen, die Nickelniederschläge bildenden Kristalle zu. Dies zeigt sich zunächst darin, daß das Nickel seidig glänzend, auch irisierend erscheint. In heißen Bädern und bei sehr kleiner Stromdichte wird die Neigung zur Bildung einzelner Kristalle so groß, daß dann das Nickel bei Stromdichten von z. B. 0,01 Amp./qcm und bei 95° in verstreuten, die Kathode nicht mehr gleichmäßig bedeckenden Kristallen erscheint. Bei höherer Stromdichte werden die Niederschläge wieder gleichförmig, einzelne Kristalle haben aber dann, zumal in Chloridlösung, z. B. auch bei 75°, die Neigung, nadelig aus den anderen herauszuwachsen. Das Gröberwerden des Kristallkornes bedingt ein Wiederabnehmen der Biegsamkeit des Nickels. Es sind daher die Nickelniederschläge von mittelfeinem Korn für die Galvanotechniker die günstigsten. Ihre Entstehung auch bei höherer Temperatur befördert man durch Benutzung konzentrierter Nickelsalzlösungen. In der gleichen Richtung wirken Zusätze von Leitsalzen, von den Sulfaten oder Chloriden des Natriums, Ammoniums oder Magnesiums, zu den Nickellösungen; vielleicht ist im letzteren Falle das Eingehen kleiner Magnesiummengen (S. 373) in das Nickel für die sehr feinkörnige Struktur des Kathodenniederschlages von Bedeutung. Besonders auch die bei Gegenwart von Natriumsulfat oder -chlorid aus den Sulfat- oder Chloridlösungen erhaltenen Niederschläge haben sich als sehr gleichmäßig und feinkörnig und zugleich von erhöhter Biegsamkeit, jedoch auch von verminderter Härte erwiesen. Da diese Leitsalze zugleich zur Erzielung guter Stromlinienstreuung wichtig sind, wird bei der galvanischen Vernickelung von ihnen sehr vielfach Gebrauch gemacht.

---

[1]) K. Engemann, a. a. O.; M. Schade, Dissert. Dresden 1912.

[2]) Dies hat u. a. zur Folge, daß Wasserstoffbläschen an dem aus Chloridlösungen abgeschiedenen Nickel fester haften als an dem aus Sulfatlösungen zu erhaltenden, daß also dort kleine Löcher, welche durch Umwachsen der Bläschen mit Metall entstehen, leichter auftreten als hier; vgl. R. Riedel a. a. O.

Von Wichtigkeit für deren Verlauf ist auch das Verhalten der Nickelanoden. Wir wissen schon (S. 422), daß diese in Sulfatlösung, zum Unterschied von der Chloridlösung, in solchem Grade zur Passivität neigen, daß an ihnen Sauerstoffentwicklung stattfindet und freie Säure entsteht. Aus diesem Grunde liegt die Badspannung für Nickelsulfatlösungen von gewöhnlicher Temperatur bei oder über 3 Volt, in Chloridlösungen aber zwischen 1 und 2 Volt. Dort liefern nun die Passivitätserscheinungen die an der Kathode immer verbrauchte, freie Säure nach. Um diesen Vorgang zu der oben als wichtig bezeichneten Aufrechterhaltung der Acidität des Bades heranziehen zu können, muß man ihn systematisch zu beeinflussen wissen. Dies ist möglich, weil der Grad der Passivität mit der anodischen Stromdichte kleiner wird, und weil Anoden aus Walznickel weit mehr als gleich große aus Gußnickel zur Passivität neigen. Da die Technik stets eine ganze Anzahl einzelner Anodenplatten im gleichen Bade anwendet, so kann man durch gleichzeitige Benutzung beider Anodenarten sehr leicht eine bestimmte Regelung der $H^{\cdot}$-Zufuhr für ein Bad erreichen; je mehr Walzanoden man anwendet, um so stärker ist die erzielte Säurezufuhr. Dieses zuerst von Langbein angewandte Mittel ist heute in der Technik sehr verbreitet. Auch Temperatursteigerung erhöht die Lösungsgeschwindigkeit der Nickelanoden, vermindert also die Zufuhr der $H^{\cdot}$, wie sie deren Verbrauch herabsetzt. Wie zu erwarten, kann durch übergelagerten Wechselstrom die Auflösungsgeschwindigkeit der Nickelanoden, zumal der gewalzten, gesteigert werden[1]).

Auch auf tunlichste Reinheit der Anoden hat man zu achten, und zwar nicht nur von Eisen aus den oben erwähnten Gründen, sondern auch von Zink, welches in manchem natürlichen Vorkommen spurenweise das Nickel begleitet und auch mitunter in die technischen Nickelsalze gelangt. Schon ganz kleine Mengen dieses Metalles können diese bzw. die Nickelanoden für die Galvanotechnik ganz unbrauchbar machen, weil sie (S. 375) in das kathodische Nickel stark mit übergehen und dabei namentlich leicht bei gewöhnlicher Temperatur einen dunklen, lockeren Nickelüberzug[2]) bilden.

Die Technik wendet für die meist gewünschten, nur dünnen Vernickelungen Bäder an, die etwa 0,5- bis 0,4-normal durch Nickel (14,5 bis 11,5 g *Ni* in 1 Liter) und von gewöhnlicher Temperatur sind; kathodische Stromdichten in der Nähe von 0,005 Amp./qcm sind die Regel. Man benutzt sowohl Sulfat wie Chlorid, und gibt ihnen zur Förderung der Leitfähigkeit und der Stromlinienstreuung Zusätze der entsprechenden Ammonsalze. Als Sulfat wird sehr viel das schön kristallisierende, aber schwer lösliche Nickelammoniumsulfat $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2, 6\,H_2O$ angewandt. Man gibt ihm oft vor dem Chlorid den Vorzug; anscheinend gewährleistet die dichtere Beschaffenheit des aus Sulfatlösungen abgeschiedenen Nickels besser den guten Abschluß des Grundmetalles; andererseits liegt der Mangel des Sulfatbades, bei vorübergehender starker Abkühlung im Winter auszukristallisieren, beim Chloridbade nicht vor, und bietet dieses durch seine bessere Leitfähigkeit günstigere Streuungsverhältnisse. Es wird daher auf den verfolgten, besonderen Zweck ankommen, welche von beiden Salzarten zur Anwendung kommt. Stets aber ist sorgsam auf die Innehaltung einer ganz kleinen $H^{\cdot}$-Konzentration zu achten. Bewirkt man diese durch geringe Mengen freier Mineralsäuren, so muß das Zusammenwirken der kathodischen und anodischen Vorgänge ein sehr vollkommenes sein, soll nicht ein häufiges Korrigieren des Säuregehalts erforderlich werden; dabei kann man sich freilich der Indikatoren gut bedienen, von denen Lackmuspapier rot, Kongopapier aber nicht blau gefärbt werden soll. Bequemer ist es, ganz schwache Säuren in größeren

---

[1]) S. A. Tucher und H. G. Loesch, Chem. Z. 1918 I, 1208.

[2]) Ueber die Ausnutzung dieser Erscheinung in den „Schwarzbädern" s. K. Wetsch, Dissert. München 1910 und Z. Elektroch. 18, 296 (1912).

Mengen zu benutzen, da diese einen Vorrat von $H^{\cdot}$ darstellen, aus dem diese aber immer nur mit ganz kleiner Konzentration abgegeben werden; Zitronensäure bei Gegenwart von Citrat oder Borsäure (S. 366) haben sich hierzu sehr bewährt. So erhält man z. B., wenn 50 g kristallisiertes Nickelsulfat, $NiSO_4, 7\,H_2O$, und 50 g Zitronensäure, die mit Natronlauge soweit, daß Lackmuspapier violett gefärbt wird, neutralisiert ist, oder wenn 60 bis 70 g Nickelammonsulfat und 20 bis 30 g Borsäure im Liter gelöst werden, für viele Zwecke anwendbare, sehr gute Nickelbäder. Während im ersteren das Natriumcitrat von der Anode kommende Schwefelsäure immer wieder abstumpft, würde letzteres Bad durch die sich anreichernde Schwefelsäure bald unbrauchbar werden: es kann daher nur mit vorwiegenden Gußanoden und wenig Walzanoden auf die Dauer betrieben werden.

Zur Erzeugung starker Vernickelung wendet man erheblich konzentriertere, aus 150 bis 350 g kristallisiertem Nickelsulfat auf 1 Liter hergestellte, 70 bis 80° warme Bäder an, deren sorgsame Ansäuerung hier nicht mehr nötig ist, und die besonders schönes Nickel ergeben, wenn man ihnen auch z. B. 180 g Natriumsulfat zusetzt. Bei der größten der genannten Nickelkonzentrationen kann man hier ohne Schaden die Stromdichte sehr bedeutend, auf 0,04 bis 0,08 Amp./qcm steigern, also auch ohne allzu großen Zeitaufwand dicke Vernickelung herstellen.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur hat die Technik eine etwas stärkere und dabei gut haftende Vernickelung zu erreichen gewußt, durch Benutzung einer Lösung von äthylschwefelsaurem Nickel[1]). Dazu werden 50 g konzentrierte Schwefelsäure und 25 g Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich das Gleichgewicht $H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5SO_4H + H_2O$ einstellt. Die erkaltete Flüssigkeit wird unter tunlichster Vermeidung von Erwärmung mit Wasser verdünnt; drei Viertel von ihr werden mit Nickelhydroxyd oder -karbonat, ein Viertel mit Magnesia neutralisiert, bis Kongopapier noch eben einen blauen Ring gibt, und das Ganze auf 1 Liter aufgefüllt. Das Bad arbeitet mit Stromdichten von 0,002 bis 0,003 Amp./qcm und, wie angesichts der nicht ganz kleinen Acidität nur zu erwarten, mit schlechter Stromausbeute. Die Dichte und feinkörnige Beschaffenheit des Nickels wird hierbei jedenfalls zum Teil durch das Magnesium mit veranlaßt.

Der Vernickelung sehr ähnlich kann auch eine Verkobaltung erreicht werden. Sie dürfte aber mit Rücksicht auf den hohen Preis des Kobalts höchstens für gewisse künstlerische Wirkungen in Betracht kommen, da sie ein etwas rotstichiges Metall von wärmerem Tone als die Vernickelung gibt. In den Kriegsjahren nötigte die im Interesse der Nickelstahlherstellung notwendige Beschlagnahme des Nickels dazu, ganz allgemein zur Verkobaltung überzugehen, doch ist man nach der Freigabe des Nickels alsbald und allgemein zur Vernickelung zurückgekehrt. Wie die Untersuchungen von R. Schildbach[2]) schon ergeben hatten, bietet der Prozeß der Verkobaltung vor dem der Vernickelung manche Vorzüge. Denn die kathodische Abscheidung des Kobalts verlangt ein erheblich weniger unedles Potential, und daher wird Kobalt schon aus 1-normaler Lösung auch bei völliger Neutralität und bei gewöhnlicher Temperatur oxydfrei, aus schwach mineralsaurer Lösung mit besserer Stromausbeute als Nickel abgeschieden. Die Verkobaltung ist also gegen Aenderungen in der $H^{\cdot}$-Konzentration nicht so empfindlich wie die Vernickelung. Auch die Kobaltanoden sind weniger zur Passivität geneigt und lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur auch in Sulfatlösung glatt auf. Als ungünstig kommt die größere Neigung des Kobalts zum Abblättern in Betracht. Im übrigen gilt das über die Struktur der kathodischen Niederschläge beim Nickel Gesagte im wesentlichen auch für das Kobalt.

[1]) D. R. P. 134 736 (1901).
[2]) Z. Elektroch. **16**, 967 (1910).

II. Verkupferung und Vermessingung.

Verkupferung oder Vermessingung werden seltener um ihrer selbst willen ausgeführt, als daß sie aus den oben erwähnten Gründen nur Zwischenmaßnahmen bei den anderen galvanischen Operationen bilden. Stets werden dabei Cyankalibäder angewandt[1]). Da man zu ihrer Herstellung von Salzen des zweiwertigen Kupfers ausgeht, diese aber mit Cyankali Cuprocyanid unter Entbindung von Cyangas geben: $2\,CuX_2 + 4\,KCN \rightarrow Cu_2Cy_2 + (CN)_2 + 4\,KX$, so setzt man, um das Entweichen des Cyans zu verhindern, dem zur Umwandlung dienenden Cyankali schwefligsaures Natron zu, welches eine Reduktion von Cupri- zu Cuprosalz bewirkt. Da hierbei freie Säure entsteht, fügt man zu deren Neutralisierung noch Soda hinzu. Folgende Vorgänge verlaufen dann gleichzeitig, und zwar bei Benutzung von Na_2SO_3:

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2\,Cu(C_2H_3O_2) + Na_2SO_4 + 2\,C_2H_4O_2$$
$$2\,C_2H_4O_2 + 2\,Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaC_2H_3O_2 + 2\,NaHCO_3$$
$$2\,Cu(C_2H_3O_2) + 4\,KCy \rightarrow 2\,KCuCy_2 + 2\,KC_2H_3O_2$$

insgesamt also:

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + Na_2SO_3 + H_2O + 2\,Na_2CO_3 + 4\,KCy \rightarrow 2\,KCuCy_2 + Na_2SO_4 + 2\,NaHCO_3 + 2\,NaC_2H_3O_2 + 2\,KC_2H_3O_2 \quad (1$$

oder bei Benutzung von $NaHSO_3$:

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + NaHSO_3 + H_2O \rightarrow 2\,Cu(C_2H_3O_2) + NaHSO_4 + 2\,C_2H_4O_2$$
$$NaHSO_4 + 2\,C_2H_4O_2 + 3\,Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,NaC_2H_3O_2 + 3\,NaHCO_3$$
$$2\,Cu(C_2H_3O_2) + 4\,KCy \rightarrow 2\,KCuCy_2 + 2\,KC_2H_3O_2$$

insgesamt also:

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + NaHSO_3 + H_2O + 3\,Na_2CO_3 + 4\,KCy \rightarrow 2\,KCuCy_2 + Na_2SO_4 + 3\,NaHCO_3 + 2\,NaC_2H_3O_2 + 2\,KC_2H_3O_2. \quad (2$$

Ein aus diesen Stoffen hergestelltes, gut arbeitendes Verkupferungsbad gewinnt man, wenn man einerseits 20 g $Cu(C_2H_3O_2)_2$, H_2O, andererseits 20 g KCy mit 25 g Na_2SO_3, $7\,H_2O$ und 17 g Na_2CO_3, $10\,H_2O$ in je 500 ccm Wasser löst und die erste Lösung zur zweiten setzt[2]). Die Technik verwendet, aus den weiter unten zu nennenden Gründen, meist statt des Sulfits Bisulfit, z. B. 20 g $Cu(C_2H_3O_2)_2$, H_2O und 22,5 g KCy auf 20 g $NaHSO_3$ und 25 g Na_2CO_3, $10\,H_2O$. Im ersteren Falle enthält das Bad auf 2 Mol $Cu(C_2H_3O_2)_2$

2 Mol Na_2SO_3, 1,2 Mol Na_2CO_3, 6 Mol KCy

im zweiten

4 Mol $NaHSO_3$, 1,76 Mol Na_2CO_3, 6,8 Mol KCy.

Es wird also stets außer einem erheblichen Ueberschuß an Sulfit auch ein solcher an KCy gegenüber dem nach obigen Gleichungen erforderlichen angewandt. Zugleich aber fehlt es an Na_2CO_3. Man sieht aber, daß, da $2\,KCy$ $1\,Na_2CO_3$ äquivalent wird, der Mangel an Soda sehr nahe durch den Ueberschuß an Cyankali ausgeglichen wird, ein Teil von diesem zur Abstumpfung der freiwerdenden stärkeren Säuren dient, die Bäder also freie Blausäure neben $KCuCy_2$ enthalten. Man arbeitet bei einer Stromdichte von 0,003 Amp./qcm mit 3 Volt Badspannung. Dient das Verkupfern als Vorbereitung für die Vernickelung, so genügt es, dies nur 20 bis 30 Minuten lang fortzusetzen.

---

[1]) Zusammenstellungen namentlich verschiedener Bäder für die Verkupferung oder Vermessingung hat C. W. BENNETT gegeben, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 23, 233 (1913).

[2]) H. STOCKMEIER, Galvanostegie und Galvanoplastik, S. 83.

Heller als auf verkupferter fallen dünne Nickelniederschläge auf vermessingter Grundlage aus, und man stellt daher sehr oft eine solche her. Die Möglichkeit der Vermessingung beruht, wie oben (S. 374) dargetan ist, darauf, daß die der Kupferabscheidung aus cyankalischer Lösung entgegenstehenden hohen Reaktionswiderstände bei kathodischer Polarisierung mit wachsender Stromdichte das Kathodenpotential in der Kupferlösung rascher als in der Zinklösung ansteigen lassen und diesem bald so weit nahe führen, daß in der gemischten Lösung beider Salze das Kupfer seine große Neigung, sich mit Zink zu verbinden (S. 375, 405), betätigen und dadurch depolarisierend auf die Zinkabscheidung wirken kann.

Bei den zur Erforschung dieser Erscheinungen von F. SPITZER und von A. BRUNNER[1]) ausgeführten Arbeiten wurden Lösungen untersucht, die auf $^1/_{10}$ $CuCy$ bzw. $^1/_{10}$ $ZnCy_2$ je $^3/_{10}$ KCy enthielten, also gegenüber $KCuCy_2$ einen Ueberschuß an KCy. Da eine Verbindung K_2CuCy_3 allem Anschein nach nicht existiert, sondern außer $KCuCy_2$ nur K_3CuCy_4 kristallisiert zu erhalten ist, so enthält diese Lösung 0,05 Mol $KCuCy_2$ und 0,05 Mol K_3CuCy_4 neben 0,1 Mol K_2ZnCy_4. Die Stromdichte, bei welcher die Abscheidungspotentiale von Cu bzw. Zn aus solchen Lösungen das Höchstmaß ihrer Annäherung erreichen, liegt bei 0,003 Amp./qcm. Wird bei dieser Stromdichte eine Lösung, die gleichzeitig $^1/_{10}$ $CuCy$, $^1/_{10}$ $ZnCy_2$, $^4/_{10}$ KCy enthält, bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert, so erhält man bei einem Abscheidungspotential, das dem des reinen Kupfers sehr nahe liegt, schön messinggelbe Metallüberzüge auf der Kathode, die 75 bis 80 % Cu und 25 bis 20 % Zn enthalten. Benutzt man eine kleinere Stromdichte, z. B. 0,001 Amp./qcm, so bleibt das Potential der reinen Kupferabscheidung etwas weiter als vorher unter dem der Zinkabscheidung, aber auch jetzt werden nahe bei jenem Potential zinkhaltige Niederschläge erhalten, die aber rot erscheinen und nur etwa 10 % Zn enthalten. Erhöht man andererseits die Stromdichte über 0,003 Amp./qcm, so ändert sich die Gesamtzusammensetzung des Niederschlags gegenüber dem bei dieser Stromdichte auftretenden Werte zunächst wenig, doch kann er jetzt eine grünliche bis leuchtend moosgrüne Färbung annehmen, um bei $D_K =$ 0,02 Amp./qcm wieder röter zu werden infolge stärkeren Vorwiegens des Kupfers. Die Stromausbeute aber, mit der er dabei entsteht, nimmt ab, indem eine immer reichlichere Wasserstoffentwicklung stattfindet, weil mit steigender Stromdichte die zur Kupfer- oder Zinkabscheidung aus cyankalischer Lösung erforderliche Arbeit eine so große wird, daß die zur Wasserstoffentwicklung aus Cyankalilösung mit solchen Stromdichten notwendige Arbeit die leichtere wird (S. 365).

In gleichem Sinne wirkt steigender Cyankaliüberschuß vermindernd auf die Stromausbeute an Messing, die schon, wenn die Zusammensetzung der Lösung auf $^1/_{10}$ K_3CuCy_4, $^1/_{10}$ K_2ZnCy_4 gelangt, auch günstigenfalls nur etwa 20 % beträgt und bei weiter gesteigertem KCy-Gehalt schnell auf Null herabgeht. Deshalb kann die große Annäherung, die die Ruhepotentiale von Kupfer und Zink in cyankalireichen Lösungen erfahren (S. 182), für die Gewinnung von Messingniederschlägen nicht ausgenutzt werden. Eine zu kleine Stromausbeute an Metall, also eine zu reichliche Wasserstoffentwicklung vermeidet man auch deshalb, weil dann das Messing wenigstens auf Eisen, mit dem es sich schwer legiert, schlecht haftet.

Hält man aber die Zusammensetzung des Bades so, daß nur $KCuCy_2$ entsteht, so unterliegt die Kupferabscheidung nur geringfügigen Reaktionswiderständen und verläuft bis etwa 0,003 Amp./qcm nahezu reversibel[2]). Sollte bei diesen Potentialen die Messingabscheidung vor sich gehen, so müßte die des Zinks eine Depolarisation um 0,8 bis 0,9 Volt erfahren, was nach dem elektromotorischen Verhalten kupfer-

---

[1]) Z. Elektroch. 11, 363 (1905); Dissert. Zürich 1907, S. 74 ff.
[2]) A. HOEING, Z. Elektroch. 22, 286 (1916).

reicher Kupferzinklegierungen nicht ausgeschlossen wäre (S. 405), aber tatsächlich nicht in Erscheinung tritt. Denn merkwürdigerweise zeigt für eine Lösung von $^1/_{10}$ $KCuCy_2$, $^1/_{10}$ K_2ZnCy_4 das Kathodenpotential nahezu den gleichen Wert, wie für die oben erwähnte KCy-reichere Lösung, erfährt also bei Gegenwart von K_2ZnCy_4 die Cu-Abscheidung eine Polarisation um 0,6 bis 0,7 Volt, und damit wird auch hier das sonst zur Messingabscheidung erforderliche Potential erreicht. Dieses liegt jetzt für die kleinsten Stromdichten sogar noch unedler als in der cyankalireicheren Lösung, so daß schon bei 0,001 Amp./qcm schön gelbes Messing mit 83 % Cu und 27 % Zn niedergeschlagen wird. Eine solche Lösung ist also zur Messingabscheidung besonders geeignet.

Weiterhin ist für das Gelingen der Vermessingung auch die Temperatur von Bedeutung[1]. Da ihre Erhöhung die der Metallabscheidung entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindert, und dadurch die gegenseitige Annäherung der Stromdichtepotentialkurven der Kupfer- und der Zinkabscheidung beeinträchtigt, gelingt die Vermessingung nicht mehr bei Temperaturen, die erheblich über Zimmertemperatur liegen. Die Verkupferung aus cyankalischer Lösung kann dagegen natürlich auch bei höherer Temperatur geschehen, ja diese wird, da dabei auch mit größeren Stromdichten gute Stromausbeuten an Metall erhalten werden, dann von Vorteil sein, wenn man die Verkupferung besonders rasch zu vollenden wünscht.

Die galvanische Vermessingung fordert somit zu ihrer guten Durchführung ziemlich eng umgrenzte Bedingungen. Ein Messingbad, welches gut arbeitet, erhält man unter Benutzung von Natriumsulfit, wenn man 12,5 g $Cu(C_2H_3O_2)_2$, H_2O und 16 g $Zn(C_2H_3O_2)_2$, H_2O in 500 ccm Wasser löst und diese Lösung in eine solche von 35 g KCy, 25 g Na_2SO_3, 7 H_2O und 10 g Na_2CO_3 in 500 ccm einträgt[2]. Dieses Bad enthält in 1 Liter 0,0315 Mol $KCuCy_2$, 0,0315 Mol K_3CuCy_4 und 0,08 Mol K_2ZnCy_4; die günstigste Stromdichte beträgt 0,003 bis 0,005 Amp./qcm. Die Stromausbeute aber ist im Hinblick auf den Gehalt an K_3CuCy_4 keine gute.

Auf 1 Atom Cu hat dieses Bad einen Zusatz von 1,6 Mol Na_2SO_3 und 1,6 Mol Na_2CO_3 erhalten, also gegenüber den nach obiger Gleichung (1) erforderlichen Mengen von beiden Salzen einen Ueberschuß; durch das überschüssige Na_2CO_3 ist es also beträchtlich alkalisch. Demgegenüber bevorzugt auch hier die Technik solche Bäder, welche statt mit dem neutralen Sulfit mit Bisulfit hergestellt werden. Ein bewährtes Bad dieser Art hat folgende Zusammensetzung: 14 g $Cu(C_2H_3O_2)_2$, H_2O, 14 g $ZnCl_2$, 40 g KCy, 10 g Na_2CO_3, 14 g $NaHSO_3$, 2 g NH_4Cl auf 1 Liter. Daraus ergibt sich, daß hierin auf 1 $KCuCy_2$ 1,4 K_2ZnCy_4 und ein nur ganz kleiner Cyankaliüberschuß enthalten sind, und daß daneben auf 1 Cu 1,35 Na_2CO_3 und 1,85 $NaHSO_3$ kommen statt der nach obiger Gleichung (2) erforderlichen 1,5 Na_2CO_3 und 0,5 $NaHSO_3$. Das Bad ist also wiederum durch $NaHSO_3$ schwach sauer, enthält also ein wenig freie Blausäure. Mit einem Bade dieser Art erhält man bis herab zu 0,001 Amp./qcm schön messinggelbe Niederschläge, was zur Folge haben dürfte, daß es auch tiefer gelegene Stellen der Waren besser vermessingt, daß es größere Stromlinienstreuung hat als das erstgenannte, in welchem die Hälfte des $CuCy$ als K_3CuCy_4 vorhanden ist[3].

Stellt man eine Lösung her, welche $^1/_{10}$ $KCuCy_2$ und $^1/_{10}$ K_2ZnCy_4 aber nicht die nach obiger Vorschrift diese Verbindungen begleitenden Leitsalze, das überschüssige $NaHSO_3$ und das NH_4Cl, enthält, so ist das auf der Kathode erscheinende Messing meist matt und schmutziggelb, und die Anoden überziehen sich in diesen Bädern mit Cyanidbeschlägen, die hohe Uebergangswiderstände bilden. Fügt

[1] A. Brunner, a. a. O.
[2] H. Stockmeier, a. a. O. S. 91.
[3] Vgl. W. Pfanhauser, Z. Elektroch. 7, 897 (1901). Derselbe, Die elektrolytischen Metallniederschläge (1910), S. 392.

man einem solchen Bade aber die Leitsalze hinzu, die ihm an der mit Bisulfitzusatz zu erhaltenden Zusammensetzung fehlen, so wird das Messing wie dort schön glänzend und jene Uebergangswiderstände verschwinden. Man sieht daraus, eine wie mannigfache Rolle die den Messingbädern erteilten Salzzusätze spielen, und daß es keineswegs ohne weiteres genügt, nur die eben zur Erzielung der komplexen Cyanide $KCuCy_2$ und K_2ZnCy_4 erforderlichen Salzmengen in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen zusammenzubringen, um gute Messingbäder zu erhalten. Es wäre wichtig, daß auch der Einfluß dieser Salze auf die Abscheidungspotentiale des Messings noch untersucht würde.

III. Versilberung.

Die große Leichtigkeit, mit welcher die galvanische Versilberung[1]) ausführbar ist, hat sie zum ältesten und einem der verbreitetsten Zweige der Galvanostegie gemacht. Ein gutes Silberbad wird erhalten, indem man 25 g gefälltes, reines Cyansilber (= 0,2 Mol) mit Hilfe einer Lösung von 25 g Cyankali (= 0,4 Mol) in 300 bis 500 ccm Wasser auflöst und diese zu 1 Liter verdünnt. Man arbeitet mit Anoden aus Feinsilberblech und einer Stromdichte von 0,001 bis 0,0045 Amp./qcm und etwa 1 Volt Badspannung. Man versilbert stets nur Kupfer bzw. seine Legierungen oder zuvor verkupferte Waren, welche man noch, des besseren Haftens des Silberniederschlags wegen, durch kurzes Eintauchen in eine Lösung von 20 bis 25 g Kaliumquecksilbercyanid und 25 g Cyankali in 1 Liter Wasser „verquickt". An der Kathode scheidet sich das Silber als milchweißer Niederschlag ab, welcher noch des Polierens bedarf. Soll eine stärkere Versilberung erzielt werden, so tut man der Gleichmäßigkeit des Niederschlags wegen gut, den Elektrolyten schwach zu bewegen, am besten, indem die Kathodenaufhängungen durch eine einfache Exzentervorrichtung an der einen Seite des Bades von Zeit zu Zeit gehoben und gesenkt werden.

Im Laufe längeren Gebrauchs ändert das Silberbad (wie übrigens auch andere Cyanidbäder) seine Zusammensetzung, indem dauernd kleine Mengen der Kathodenmaterialien von ihm gelöst werden, ferner die Lösung des Cyankalis teils sich von selbst, teils durch die Kohlensäure der Luft, teils durch geringe Nebenwirkungen des Stromes zersetzt, wobei hauptsächlich Kaliumkarbonat neben Oxalat, Acetat und Ammoniak entstehen[2]). Während ein mäßiger Gehalt des Bades an K_2CO_3 für die Struktur des Silberniederschlages sogar günstig ist[3]), gibt ein allzu stark mit Karbonat verunreinigtes Bad kristalline Silberniederschläge, kann aber durch Zugabe von Calciumcyanid wieder aufgebessert werden. Immerhin können die Silberbäder stets viele Monate lang, oft sogar Jahre, im Betriebe bleiben. Schließlich aber ist ihre Zusammensetzung so stark verändert, daß es sich empfiehlt, sie durch neue Lösungen zu ersetzen. Aus den verbrauchten gewinnt man dann das in ihnen noch vorhandene Silber, am besten durch Fällen mit Zinkstaub, zurück.

Die Abscheidungspotentiale des Silbers liegen für Kaliumsilbercyanidlösungen, die 0,1 Mol $KAgCy_2$ und 0,2 Mol KCy in 1 Liter enthalten, für Stromdichten zwischen 0,0005 und 0,005 Amp./qcm bei 18° zwischen — 0,41 und — 0,43 Volt und gehen, wenn der Cyankaligehalt bis auf 4 Mol KCy steigt, nur auf — 0,69 bis — 0,71 Volt hinauf. Für eine Lösung mit 0,01 Mol $KAgCy_2$ und 0,3 Mol KCy bleiben sie noch zwischen — 0,51 und — 0,57 Volt bei gut bewegtem Elektrolyten und D_K bis 0,0025 Amp./qcm. Da die Wasserstoffentwicklung aus Cyankalilösungen Potentiale über — 1,0 Volt verlangt, sollte, solange dieser Nebenvorgang ausbleibt, die Silberabscheidung mit theoretischer Stromausbeute vor sich gehen. Das trifft

---

[1]) Vgl. die Zusammenstellung von F. C. FRARY, Trans. Amer. Elektroch. Soc. **23**, 62 (1913).
[2]) E. JORDIS und W. STRAMER, Z. Elektroch. **9**, 572 (1903).
[3]) F. MASON, Chem. Z. 1921, II, 640.

aber nur bei Luftabschluß zu; an der Luft wirkt gelöster Sauerstoff depolarisierend auf die $H^{\cdot}$-Entladung ein und bedingt z. B. in einer Lösung von 0,1 Mol $KAgCy_2$ und 0,2 Mol KCy für die Stromdichten von 0,001 bis 0,003 Amp./qcm Stromausbeuten von 82 bis 98 % bzw. 97,5 bis 100 %, je nachdem der Elektrolyt durch lebhafte Bewegung viel, oder in der Ruhe wenig Sauerstoff aufnimmt. Ein starker Cyankaliüberschuß verbessert die Ausbeute, da die dadurch dem Elektrolyten erteilte höhere OH'-Konzentration die $H^{\cdot}$-Entladung erschwert. Bei höherer Stromdichte geht die Stromausbeute wieder zurück, da es dann zur Wasserstoffentwicklung an der Kathode kommt, während zugleich statt der dichten, mattweißen Silberabscheidung graue pulverige Niederschläge auftreten. In der genannten Lösung tritt dies bei Ruhe mit $D_K = 0{,}005$ Amp./qcm, bei stark bewegten Elektrolyten erst mit 0,02 Amp./qcm ein; vermehrter Cyankaligehalt ändert hieran wenig, verminderte Silberkonzentration aber setzt diese Grenzen selbstverständlich herab. Unterläßt man es, dem Bade neben $KAgCy_2$ noch einen Ueberschuß an KCy zu geben, so überzieht sich die Silberanode mit einem sehr dichten, einen hohen Uebergangswiderstand bietenden Ueberzuge von $AgCy$. Die oben gegebene Badzusammensetzung und Stromdichten entsprechen daher den günstigsten Bedingungen zur Erzielung schön weißer Silberniederschläge mit guter Stromausbeute und zur Vermeidung anodischer Störungen [1]).

IV. Vergoldung.

Bei der Vergoldung [2]) bedient man sich wiederum der Lösungen des komplexen Salzes mit Cyankali, von $KAuCy_2$. Man stellt sie sich frei von Chlorid her, indem man die Lösung der kristallisierten Goldchlorwasserstoffsäure, $HAuCl_4$, mit Ammoniak fällt und das dabei erhaltene Knallgold gut auswäscht, feucht in Cyankali auflöst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs kocht. Es wird aber auch empfohlen, unmittelbar Goldchlorwasserstoffsäure mit Cyankalilösung zu versetzen und durch halbstündiges Kochen die frei gewordene Blausäure zu verjagen. Man unterscheidet, je nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 70 bis 75° arbeitet, Kalt- und Heißvergoldung. Die erstere ist in der Apparatur einfacher, wird daher stets bei größeren Gegenständen vorgenommen, erfordert aber für schöne Vergoldung stärkere Goldlösung als die für kleinere Gegenstände stets bevorzugte Heißvergoldung. Im ersten Falle braucht man für 1 Liter des Bades 3,5 g Feingold, welches man in Knallgold überführt, und 10 bis 15 g Cyankali, im letzteren 1 g Gold und 5 g Cyankali; die Stromdichte beträgt 0,0015 bzw. 0,0010 Amp./qcm, die Badspannung gegenüber Feingoldanoden [3]) 1,3 bis 1,2 bzw. 1,0 Volt. Die Heißvergoldung wird vorgenommen in Wannen aus emailliertem Eisenblech, auch wohl in geräumigen Porzellantöpfen, welche durch ein Wasserbad geheizt werden. Man vergoldet stets nur kupferne oder vorher verkupferte Waren; bei richtigem Arbeiten muß sich das Gold auf ihnen ohne Wasserstoffentwicklung als matter Beschlag fest abscheiden, welcher beim Polieren die sattgelbe Farbe reinen Goldes annimmt. Ist infolge zu geringen Goldgehaltes oder zu hoher Stromdichte Wasserstoffentwicklung an der Kathode aufgetreten, so fällt braunes, lockeres Gold an der Kathode aus; bei zu hohem Cyankaligehalt des Bades wird die Vergoldung zu hell. Ein geringer Silber- oder Arsengehalt des Bades gibt der Vergoldung einen

[1]) P. Farup, Z. Elektroch. **8**, 569 (1902); A. Brunner, Dissert. Zürich 1907, s. auch Z. Elektroch. **13**, 562 (1907).

[2]) Vgl. die Zusammenstellung von F. C. Frary, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23**, 25 (1913).

[3]) Bei der nur gelegentlich vorkommenden Vergoldung großer Stücke, Turmknöpfe usf. nimmt man, um nicht teure große Goldanoden vorrätig halten zu müssen, unlösliche Anoden, als welche Platten aus Acheson-Graphit wohl am zweckmäßigsten wären.

grünlichen, ein Kupfergehalt einen rötlichen Ton. Auch hier ändert sich das Bad ähnlich, wie es beim Silber der Fall ist; die Auflösung der Anoden geschieht bei gewöhnlicher Temperatur mit der theoretischen Stromausbeute, solange der Gehalt des Bades an freiem Cyankali nicht über 1 bis 3% steigt; anderenfalls werden die Anoden durch Ueberzüge des schwer löslichen $NaAuCy_2$ (aus dem im Cyankali des Handels nie fehlenden Natriumcyanid) passiv [1]).

V. *Verzinkung.*

Das Zink ist zwar ein sehr unedles Metall, allein gerade dadurch besitzt es, wie oben (S. 197) schon erwähnt, die Fähigkeit, Eisen vor dem Rosten zu schützen. Deshalb hat man schon seit langem eiserne Gegenstände verzinkt, indem man sie durch geschmolzenes Zink zog. Dabei verschmieren freilich leicht feinere Profile der Gegenstände, andererseits löst sich stets Eisen im Zink und kristallisiert mit reichlichen Mengen Kristallzink als Hartzink aus, dessen billige Wiederaufarbeitung auf reines Zink nicht leicht ist. Unter solchen Umständen hat seit etwa 1890 die galvanische Verzinkung von eisernen Gegenständen, insbesondere von Draht, Röhren, Bändern und Blechen, immer mehr an Umfang gewonnen und sich bereits Anwendung auch auf große Konstruktionsteile verschafft. Sie hat sich dabei infolge ihrer größeren Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit und ihrer hohen chemischen Reinheit als dem Angriffe von verdünnten Säuren oder von Wasserdampf weit weniger unterworfen gezeigt, als eine etwa gleichstarke Feuerverzinkung; auch erwies sich jene beim Biegen und Tordieren als sehr viel haltbarer [2]), also von größerer Verarbeitungsfähigkeit. Endlich ist es weit leichter, auf elektrolytischem Wege Rohre auch im Innern gleichmäßig zu verzinken (mittels einer in der Achse des Rohres liegenden Anode), als mit geschmolzenem Zink. Auch im Aussehen sind galvanisch verzinkte Röhren, Bänder, Drähte u. s. f. mit dem gleichen Glanze wie feuerverzinkte herzustellen; galvanisch verzinkte Bleche aber zeigen einen weit geringeren Glanz.

Als Zinkbad benutzt man eine ganz schwach saure Zinksulfatlösung, z. B. eine solche, welche 200 g Zinkvitriol, 40 g Glaubersalz, 10 g Zinkchlorid und 0,5 g Borsäure im Liter enthält; aus ihr kann man bei Stromdichten von 0,005 bis 0,02 Amp./qcm bei 18 bis 50° sehr schön hellgraue, dichte Zinkniederschläge bis zu 0,05 mm Dicke leicht erhalten; doch gewähren solche von $^1/_4$ bis $^1/_2$ dieser Stärke (100 bis 200 g *Zn* auf 1 qcm) schon unbedingte Rostsicherheit, und man begnügt sich daher praktisch mit diesen [3]). Die Lösung hat einen ziemlich beträchtlichen Widerstand und geringe Streuung; der Strom sucht daher in ihr den kürzesten Weg auf und strebt, das Zink besonders an den hervorragenden Teilen der Kathode niederzuschlagen. Um dies zu verhindern, verkleinert man bei stark profilierten Gegenständen den Elektrolytwiderstand durch Erwärmen des Bades auf 40 bis 45° und gestaltet die Anoden so, daß ihre Oberfläche der Gestalt der Kathoden tunlichst folgt. In heißer, vermutlich auch ziemlich konzentrierter Zinklösung darf man jedenfalls bei guter Gegeneinanderbewegung von Elektrolyt und Kathode Stromdichten von 0,03 bis 0,04 Amp./qcm anwenden und dadurch die Schnelligkeit der Verzinkung sehr erhöhen.

---

[1]) A. Coehn und C. L. Jacobsen, Z. anorg. Ch. **55**, 321 (1907). — Eine ganz andere Art der Verwendung des elektrischen Stromes zum Zwecke der Vergoldung beruht darauf, daß Goldelektroden im hohen Vakuum unter der Wirkung starker Spannungen zerstäuben. Bringt man zwischen sie irgendwelche nicht leitenden Gegenstände in das Vakuum, deren Oberfläche hier auch nicht leitend zu sein braucht, so schlägt sich der Goldstaub als glänzender, sehr gleichmäßiger und gut haftender Ueberzug auf ihnen nieder.

[2]) C. F. Burgess, Elektroch. a. Metallurg. Ind. **3**, 17 (1905); J. Szirmay, Z. Elektroch. **11**, 333, 335 (1905).

[3]) W. Pfanhauser, Z. Elektroch. **20**, 439 (1914).

Da die Zinkanoden sich ganz glatt auflösen, an der Kathode aber stets eine kleine Wasserstoffentwicklung stattfindet, so verliert das Bad allmählich seine saure Reaktion und wird basisch. Dadurch entsteht die Gefahr, daß der Zinkniederschlag nicht mehr dicht, sondern schwammig wird (vgl. dieses Kapitel 3 h). Man hat daher durch zeitweisen Zusatz kleiner Mengen von freier Säure dafür zu sorgen, daß der Elektrolyt immer ein wenig sauer bleibt. Bei der hohen Ueberspannung des Wasserstoffs am Zink setzt auch ein größerer Gehalt an freier Mineralsäure (z. B. 0,1 bis 0,2-normal) die Stromausbeute nur wenig herab (S. 364); in ruhenden Bädern wird dann aber der Zinkniederschlag leicht nicht so schön gleichmäßig und dicht, wie bei sehr kleiner $H^{\cdot}$-Konzentration. Durch Bewegung des Elektrolyten und häufigere Ansäuerung kann man aber auch bei etwas höherem Säuregehalt schönes Zink bekommen. Cowper-Cowles[1]) erreicht dies durch Benutzung unlöslicher Anoden aus Blei in Sulfatbädern und durch Abstumpfen der an diesen entstehenden freien Säure durch Zink oder Zinkoxyd in besonderen Gefäßen, welche der Elektrolyt abwechselnd mit den Bädern dauernd durchfließt. Das Erfordernis dieser Laugenbewegung und der Mehraufwand an Spannung von etwa 2,5 Volt sprechen gegen dieses Verfahren; andererseits gestattet es, die Zinkzufuhr zu den Bädern statt durch die teuren gegossenen Zinkanoden mit Hilfe sehr billiger, weil sonst schwer verwertbarer, eisenhaltiger Zinkoxyde vorzunehmen, da die eigenartige, starke Erschwerung, die die Eisenabscheidung an mit Zink überzogenen Kathoden erfährt (S. 375), im sauren Zinkbade die Ansammlung nicht unerheblicher Ferrosalzkonzentrationen ohne Schaden für Aussehen und Ausbeute der Zinkniederschläge gestattet.

Zur Verzinkung von blankem Eisendraht wird dieser, nachdem er durch Natronlauge, dann durch mehrere mit Kalkbrei gespeiste Filzwalzen und unter einer Brause fortgelaufen ist, als Kathode zwischen zwei horizontalen Zinkanoden hin durch das Bad und dann durch heißes Wasser gezogen, um alsbald auf einer Trommel aufgewunden zu werden. Hier liegt also eine der Anwendung hoher Stromdichten günstige Kathodenbewegung vor.

VI. Verzinnung.

In neuerer Zeit ist auch die galvanische Verzinnung, zunächst von kleineren Kupfer- oder Messingartikeln der Elektrotechnik, in erheblichem Umfange in Aufnahme gekommen, wobei wohl ähnliche Momente wie bei der Verzinkung zugunsten der Elektrolyse und zuungunsten der Heißverzinnung sprechen dürften. Alsdann hat sich die galvanische Verzinnung für die Weißblechherstellung als zweckmäßig erwiesen, da man dabei den gleichen Schutz des Eisens mit einer etwa halb so starken Zinnschicht erreicht, wie sie bei der Feuerverzinnung entsteht. Auch ist es oft, z. B. für Konservenbüchsen, ausreichend, nur die eine Seite eines Eisenblechs zu verzinnen, was auf elektrolytischem Wege, nicht aber auf dem der Verzinnung im Schmelzfluß möglich ist. Die galvanische Verzinnung bedeutet also eine erhebliche Materialersparnis.

Das Verfahren ist durch die große Neigung des Zinns zur grobkristallinen, lockeren Abscheidung auf der Kathode erschwert; erst neuerdings ist es gelungen, diese Schwierigkeit befriedigend zu überwinden. Ein Weg hierzu bietet sich, wie oben (S. 392) schon erörtert, durch Benutzung einer Kaliumstannatlösung in Kalilauge; Genaueres über die von der Technik tatsächlich benutzten Arbeitsbedingungen ist noch nicht bekannt.

---

[1]) Elektrolytische Verzinkung, deutsch von E. Abel, Monographien über angew. Elektroch. XVIII. Halle 1905 bei W. Knapp.

Bezüglich anderer seltener gebrauchter galvanostegischer Arbeitsweisen, wie Verplatinierung, Verbleiung u. a., sei auf die angeführte Spezialliteratur verwiesen.

c) Galvanoplastik.

In der Galvanoplastik bezweckt man, wie oben schon kurz angedeutet wurde, durch ein galvanisch niedergeschlagenes Metall einen genauen und haltbaren Abdruck von Form und Oberfläche der angewandten Kathode herzustellen. Als Kathoden benutzt man Abgüsse der galvanisch wiederzugebenden Oberflächen, macht diese, sofern sie nicht schon metallisch sind, durch Graphitüberzüge oberflächlich leitend und scheidet auf ihnen so lange Metall ab, bis der Metallniederschlag stark genug ist, um leicht ohne Verbiegung von der Unterlage entfernt zu werden. Man hat hierbei anfangs fast ausschließlich Kupferniederschläge aus Kupfersulfatbädern unter Anwendung reiner Kupferanoden erzeugt; in neuerer Zeit hat man auch Nickel- und Eisenniederschläge bei der galvanischen Vervielfältigung immer mehr benutzt.

Bei der in ihrem Verlaufe scheinbar so einfachen Elektrolyse des Kupfersulfats zwischen Kupferelektroden treten mannigfach verwickelte Nebenerscheinungen auf, deren Berücksichtigung nicht nur für die Galvanoplastik, sondern auch sowohl für die später zu behandelnde elektrolytische Kupferraffination als auch für die früher beschriebene Handhabung des Kupfercoulometers von großer Wichtigkeit ist. Es soll daher an dieser Stelle zunächst die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen genauer erörtert werden.

Bei Besprechung der anodischen Auflösung von Kupfer wurde oben schon (S. 410) hervorgehoben, daß bei Berührung von Kupfer mit Cupri-Ionen, also z. B. mit einer Cuprisulfatlösung, das Kupfer von selbst Cuproionen bildet, bis ein Gleichgewicht

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$$

erreicht ist. In diesem Gleichgewicht muß $\frac{(c_{Cu^{\cdot}})^2}{c_{Cu^{\cdot\cdot}}}$ = konst. sein. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Konstante, d. h. auch die im Gleichgewicht mögliche Konzentration des Cuprosulfats, nur klein (1 Liter $^1/_1$-n-saurer, $^2/_1$-n-Kupfersulfatlösung enthält bei 25° $3{,}4 \times 10^{-4}$ Grammatome Kupfer als Cuprosulfat), bei erhöhter Temperatur aber steigt sie beträchtlich an.

Dieses Gleichgewicht muß nun auch an einer Kathode auftreten, an welcher aus Cuprisulfat Kupfer niedergeschlagen werden soll. Dieser Vorgang, also

$$1.\quad Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu,$$

kann nicht stattfinden, bevor an der Kathode das Potential des Kupfers gegen die vorliegende Sulfatlösung erreicht ist. Würde die Kathode aus Kupfer bestehen, so fände an ihr, sobald sie in die Cuprisulfatlösung getaucht würde, auch ohne Strom, von selbst der Vorgang der Cuprosulfatbildung bis zur Einstellung des Gleichgewichts statt. Dieser Vorgang kann auch elektrochemisch, etwa an einer Platinkathode, stattfinden. Wie im Kapitel über elektrolytische Reduktion noch näher auszuführen sein wird, kann ein höherwertiges Kation an der Kathode zu einem niedrigerwertigen reduziert werden. Im vorliegenden Falle kann ein solcher Vorgang am einfachsten durch die Gleichung

$$2.\quad Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}$$

wiedergegeben werden.

Vorgang 2 ist die Umkehrung des früher im Hinblick auf das Verhalten des Kupfers bei anodischer Polarisierung erörterten Vorganges $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$, während Vorgang 1 die kathodische Umkehrung von $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ ist. Es wurde dargelegt, daß, solange die dem Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ entsprechende $Cu^{\cdot}$-Konzentration noch nicht erreicht ist, der Vorgang $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ stärkere anodische Polarisierung erfordert als Vorgang $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$. Die Umkehrung des ersteren Vorganges: $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot}$ verlangt also an der Kathode, solange das genannte Gleichgewicht hier noch nicht erreicht ist, die geringste kathodische Polarisierung, analog wie von mehreren Metallen das an der Anode am schwersten lösliche an der Kathode am leichtesten niedergeschlagen wird.

Tatsächlich geht durch eine in reine Cuprisulfatlösung tauchende Platinkathode Strom schon hindurch, wenn sie auf ein etwa 0,1 Volt unter dem Kupferpotential liegendes Potential polarisiert ist[1]), und hierbei bildet der Strom nichts als Cuprosulfat in der Lösung[2]).

Freilich sollte der Stromdurchgang bei so niederem Potential bald aufhören, bzw. bei dauerndem Strom das Kathodenpotential auf das Eigenpotential des Kupfers, wie es für Vorgang 1 mindestens erforderlich ist, steigen, da die sehr kleine für das Gleichgewicht zur Sättigung der Cuprisulfatlösung erforderliche Cuprosulfatmenge auch bei geringer Stromstärke bald für den ganzen Elektrolyten geliefert wäre. Es gibt nun aber zwei chemische Vorgänge, welche die in der Lösung entstandenen Mengen Cuprosulfat immer zu vermindern streben, ihre kathodische Nachbildung also erleichtern. Der eine besteht in der leichten hydrolytischen Spaltbarkeit des Cuprosulfats:

$$3.\quad Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4\,.$$

Zufolge derselben entstehen auf der Kathode, an welcher das Cuprosulfat erzeugt wird, in neutraler Lösung prächtig glänzende dunkelrote Kriställchen von Kupferoxydul. Der andere Vorgang beruht auf der hohen Oxydierbarkeit des Cuprosulfats, welches schon mit Luftsauerstoff leicht reagiert:

$$4.\quad Cu_2SO_4 + O + H_2SO_4 \rightarrow 2\,CuSO_4 + H_2O.$$

Dieser Vorgang verbraucht Schwefelsäure und liefert Cuprisulfat; in ersterer Hinsicht unterstützt er wenigstens in sehr schwach saurer Lösung Vorgang 3, welcher nach dem Massenwirkungsgesetz durch Anwachsen der freien Schwefelsäure beeinträchtigt wird.

Würde im Gleichgewicht 3 der Vorgang $\rightarrow$, d. h. der von links nach rechts in obiger Gleichung, so gut wie völlig überwiegen und verliefe der Vorgang 4 mit großer Geschwindigkeit, so könnte der unterhalb des Kupferpotentials sich abspielende Elektrodenvorgang einen erheblichen Umfang annehmen. Tatsächlich ist dies bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Fall: hier durchfließen nur äußerst kleine Ströme dauernd unterhalb des Kupferpotentials eine Platinkathode. Bei höherer Temperatur dagegen wird einerseits die im Gleichgewicht mit $Cu^{\cdot\cdot}$ mögliche $Cu^{\cdot}$-Konzentration größer, andererseits aber wird jede endotherme Hydrolyse, also auch das Gleichgewicht 3, durch Erhitzung zuungunsten des Salzes verschoben, und die Geschwindigkeit von 4 wird durch höhere Temperatur erheblich gesteigert. Dadurch bleibt z. B. in 90° warmer, neutraler 4- bis 4,5-n-$CuSO_4$-Lösung noch bei $D_K = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm das Kathodenpotential ein wenig unter dem Eigenpotential des Kupfers gegen diesen Elektrolyten, während der Strom reichlich reines Kupferoxydul auf der Kathode niederschlägt.

---

[1]) E. Bose, Z. Elektroch. **5**, 163 (1898); M. E. Heiberg, ebenda **9**, 137 (1903); F. Abel, ebenda **9**, 268 (1903).

[2]) F. Foerster und G. Coffetti, Z. Elektroch. **10**, 736 (1904).

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Vorgänge 3 → und 4 die $Cu^{\cdot}$-Konzentration unter die im Gleichgewicht mit dem an der Kathode bestehenden Werte von $c_{Cu^{\cdot\cdot}}$ vermindern, bestimmt die Stromstärke, mit welcher Vorgang 2 jene Konzentration zu ergänzen hat. Solange das Kathodenpotential nur ganz niedrige Beträge der Stromstärke zuläßt, findet an der Kathode Vorgang 2 allein statt. Durch ihn wird $Cu^{\cdot\cdot}$ verbraucht, vermindert sich also $c_{Cu^{\cdot\cdot}}$ an der Kathode unter den im übrigen Elektrolyten herrschenden Wert. Dadurch steigt bei konstanter Stromstärke das Kathodenpotential und bleibt in neutraler und ruhender Lösung Vorgang 2 unter Abscheidung von Cu_2O an einer Platinkathode auch ohne Vorgang 1 noch möglich bei einem Kathodenpotential, welches über dem im Ruhezustand gemessenen Eigenpotential des Kupfers gegen den Elektrolyten liegt. Ist der Elektrolyt eine 4,5-*n*-$CuSO_4$-Lösung, so kann, wie die Erfahrung gelehrt hat, noch bei $D_K = 5 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm bei 90° auf Platin nichts als Cu_2O erhalten werden, obgleich dabei das Kathodenpotential 16 bis 33 Millivolt unedler ist als das Eigenpotential des Kupfers gegen diesen Elektrolyten. In 2-*n*-$CuSO_4$-Lösung ergab sich diese Grenze für gewöhnliche Temperatur bei etwa $1{,}6 \cdot 10^{-4}$, für 100° bei $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm [1]).

Je höher aber die Stromdichte gesteigert wird, um so geringer ist die an der Kathode damit verträgliche $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration, um so weniger $Cu^{\cdot}$ kann hier existieren, und um so weniger bleibt den Vorgängen 3 → und 4 Zeit, das von der Kathode in den Elektrolyten gelangte $Cu^{\cdot}$ so vollständig zu beseitigen, daß dort das Gleichgewicht nicht erreicht würde. Dieses wird vielmehr nun an der Kathode erreicht, und jetzt erst erfolgt Kupferabscheidung durch Vorgang 1.

Würde das einmal an der Kathode erreichte Gleichgewicht durch nichts gestört, so würden nunmehr die Erscheinungen an der Kathode so vor sich gehen, als ob Vorgang 1 allein stattfindet. Denn die durch ihn in jedem Augenblick abgeschiedene $Cu^{\cdot\cdot}$-Menge würde, wenn der der Stromdichte entsprechende stationäre Konzentrationszustand an der Kathode eingetreten ist, in der gleichen Zeit durch Wanderung und Diffusion ersetzt, das Gleichgewicht bliebe also durch den Verlauf von Vorgang 1 unbeeinflußt. Auch wenn nun aus irgendeinem Grunde mehr $Cu^{\cdot}$ an der Kathode aufträte, als dem Gleichgewicht entspräche, so würde dies von selbst nach $2\,Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ zu verschwinden streben. $Cu^{\cdot}$ kann aber auch durch den elektrochemischen Vorgang

$$5.\quad Cu^{\cdot} + \ominus \rightarrow Cu$$

beseitigt werden, denn dieser muß so lange leichter verlaufen als Vorgang 1, als $Cu^{\cdot}$ in größerer als der Gleichgewichtskonzentration vorhanden ist. Im Gleichgewicht werden die Vorgänge 1, 2 und 5 alle gleich leicht von statten gehen und werden dabei in solchem Umfange sich nebeneinander abspielen, daß das dem herrschenden Kathodenpotential entsprechende Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ aufrecht erhalten bleibt. In der Gesamtwirkung ist das offenbar dasselbe, als wenn nur Vorgang 1 verliefe, da zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes Vorgang 2 und 5 in ganz gleichem Umfange sich abspielen müssen.

Das letztere trifft aber nur unter der Voraussetzung zu, daß kein Vorgang außer 5 auf Verminderung der $Cu^{\cdot}$ hinarbeitet. Da nun aber auch Vorgang 3 und 4 in dieser Richtung wirken, wird in Wirklichkeit stets Vorgang 2 einen etwas größeren Umfang annehmen als Vorgang 5, und der ausschließliche Verlauf von Vorgang 1 wird nur ein Idealfall für die Kupfersulfatelektrolyse an der Kathode sein. Man wird, wie aus dem Voraufgehenden folgt, diesem Grenzfall um so näher kommen,

[1]) F. Foerster und O. Seidel, Z. anorg. Ch. **14**, 106 (1897).

a) je höher die Stromdichte,
b) je geringer die Kupfersulfatkonzentration im Elektrolyten,
c) je niedriger die Temperatur ist,
d) wenn der Elektrolyt sauer, und
e) wenn er von der Luft abgeschlossen ist.

Durch Bedingung a) bis c) wird die für Vorgang 3 und 4 in Frage kommende Konzentration des Cuprosulfats auf ein Minimum gebracht, Bedingung c) ist ja auch sonst ungünstig für Vorgang 3 und 4, d) schließt 3, e) auch 4 ganz aus.

Verläuft nun Vorgang 2 neben 1 in einem zu großen Umfange in neutraler Lösung, so scheidet sich neben Kupfer auf der Kathode Oxydul aus. Dadurch wird, weil die Strommenge, welche 1 $Cu^{\cdot\cdot}$ entlädt, auch 1 Cu_2O zu erzeugen vermag, das Gewicht des Kathodenniederschlages höher, als wenn die gleiche Strommenge nur Kupfer erzeugte. Andererseits ist dessen Struktur infolge des eingelagerten Oxyduls keine gleichmäßige, sondern der Metallniederschlag bildet unzusammenhängende, felder- oder reihenweise angeordnete Anwüchse auf der Kathode. Man wird daher weder im Kupfercoulometer noch bei irgendeiner technischen Kupferabscheidung mit neutralen Sulfatlösungen arbeiten dürfen. Dafür spricht auch schon der Umstand, daß eine solche nur schlecht leitet, während durch Zusatz von Schwefelsäure ihr ein sehr viel besseres Leitvermögen und zugleich auch günstigeres Streuungsvermögen erteilt werden kann.

Damit durch Säurezusatz die Entstehung des Kupferoxyduls ausgeschlossen wird, darf er kein allzu geringer sein. Eine $^2/_1$-n-$CuSO_4$-Lösung muß hierfür durch freie Säure bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 0,01-normal, bei 100° 0,1-normal sein, anderenfalls erfolgt immer noch eine schwache Oxydulbildung. Meist macht man, der besseren Leitfähigkeit zuliebe, eine stärkere Kupfersulfatlösung 0,5 bis 1,0-normal in bezug auf freie Säure (2,5 bis 5% freie Schwefelsäure). In solcher Lösung bedeutet ein zu starkes Hervortreten von Vorgang 2, welcher ja an sich auf der Kathode nichts niederschlägt, eine Verminderung der nach Vorgang 1 zu erwartenden Stromausbeute. Diese beträgt an der Luft und bei schwacher Elektrolytbewegung in $^2/_1$-n-$CuSO_4$, $^1/_1$-n-H_2SO-Lösung[1]):

bei gewöhnlicher Temperatur			bei 100°		
für $D_K = 3 \cdot 10^{-5}$	Amp./qcm	80%	für $D_K = 1,3 \cdot 10^{-3}$	Amp./qcm	3%
„ $1 \cdot 10^{-4}$	„	90%	„ $3,7 \cdot 10^{-3}$	„	60%
			„ $1,2 \cdot 10^{-2}$	„	83%

Um in einem Kupfercoulometer, welches man ja bei gewöhnlicher Temperatur benutzt und mit $^1/_1$-n-$CuSO_4$, $^1/_1$-n-H_2SO_4-Lösung beschickt (S. 47), der theoretischen Stromausbeute nahekommende Kupfermengen niederzuschlagen, arbeitet man, wie die Erfahrung gelehrt hat, zweckmäßig mit einer Stromdichte nicht unter $4 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm, und tut gut, womöglich eine höhere, $D_K = 1$ bis $1,5 \cdot 10^{-2}$ Amp./qcm, anzuwenden. Noch weiter herauf zu gehen, empfiehlt sich nicht, weil dann, wenigstens für ruhenden oder schwach bewegten Elektrolyten, in geringem, für das Auge zwar nicht unmittelbar wahrnehmbarem Maße, Entladung von $H^{\cdot}$ stattfindet[2]). Auch beginnt dann die Gefahr einzutreten, daß das Kupfer, statt fest haftend, schwammig auf der Kathode abgeschieden wird. Zumal bei länger fortgesetzen Messungen kleiner Strommengen, also bei sehr kleinen Stromstärken, macht sich auch jetzt noch Vorgang 4 störend bemerkbar. Man arbeitet dann zweckmäßig im geschlossenen Gefäß in einer Wasserstoffatmosphäre

[1]) F. Foerster und O. Seidel a. a. O.
[2]) Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Z. phys. Ch. **32**, 328 (1900).

und mit einer sehr verdünnten sauren Kupfersulfatlösung. Einfacher und in der Wirkung fast gleichwertig hiermit ist der von F. OETTEL vorgeschlagene Zusatz von 5% Alkohol zu der vorerwähnten Coulometerlösung. Wahrscheinlich vermindert der Alkohol die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration, da er stets die elektrolytische Dissoziation herabdrückt; vielleicht auch verbraucht er schneller als das Cuprosulfat den im Elektrolyten sich lösenden Luftsauerstoff und wirkt dadurch Vorgang 4 entgegen. Durch genaue Ermittelung dieser Arbeitsbedingungen in der von der Theorie angezeigten Richtung hat man also das so bequeme Kupfercoulometer auch zu einem befriedigend genauen Instrument gemacht.

Für die technische Erzeugung von Kupferniederschlägen aus Sulfatlösungen spielen die sehr kleinen Ausbeuteverluste, welche die auch bei höherer Stromdichte und niederer Temperatur noch vorhandene Cuprosulfatbildung veranlaßt, keine Rolle. Hier handelt es sich vielmehr für die Wahl der Stromdichte, Lösungskonzentration und Temperatur darum, welchen Einfluß diese auf die Struktur des Kupferniederschlages und seine von dieser abhängigen Eigenschaften besitzen. Hierüber sind schon vor längerer Zeit durch v. HUEBL[1]) eingehende Untersuchungen angestellt worden; sie haben durch die neueren Arbeiten von A. SIEVERTS und W. WIPPELMANN[2]) sehr wertvolle Bestätigung und Erweiterung erfahren. Ihre grundsätzlichen Ergebnisse wurden oben (S. 385 u. f.) schon dargetan. Danach sahen wir, daß für die Struktur der aus Sulfatlösung zu gewinnenden Kupferniederschläge die Konzentration des Elektrolyten, sein Schwefelsäuregehalt, die Stromdichte und die Temperatur bestimmend sind. Die für die Benutzung der Kupferniederschläge in der Galvanoplastik grundlegende, an alle Einzelheiten der Form der Kathode sich auf das innigste anschmiegende äußerst feine Struktur der ersten Schichten des Niederschlages geht bei seinem Dickenwachstum in eine gröbere über. Die jetzt sich herausbildende Struktur ist aber eine um so feinere und gleichmäßigere, je höher die Stromdichte ist. Doch erreicht deren günstiger Einfluß eine Grenze, von der an der Niederschlag wieder gröber, zugleich aber auch ungleichmäßiger wird, bis letzteres Moment sich schließlich dahin entwickelt, daß er nicht mehr fest zusammenhält, sondern lockere Körner und schließlich ein feines Pulver bildet. Die Grenze der Stromdichte, an der die Wiedervergröberung anfängt, liegt um so höher, und die Zunahme dieser Vergröberung schreitet um so langsamer fort, je höher die Konzentration des Kupfersulfats ist; jene Grenze wird durch Steigerung der Schwefelsäurekonzentration sehr gesteigert.

So ergab sich, daß aus einer lebhaft gerührten Lösung von 350 g $CuSO_4$, 5 H_2O und 6,9 g H_2SO_4 / l das Höchstmaß der Feinheit der Struktur des Kupfers bei $D_K = 0{,}08$ Amp./qcm, aus einer solchen von 250 g $CuSO_4$, 5 H_2O (2-n-$CuSO_4$) und 6,9 g H_2SO_4 / l aber schon bei 0,05 Amp./qcm erreicht wird. Während dort auch bei 0,3 Amp./qcm unter dem Mikroskop noch feine Kristalle erscheinen, sind sie hier schon bei 0,2 Amp./qcm groß und unregelmäßig. Aus einer Lösung von 125 g $CuSO_4$, 5 H_2O (1-n-$CuSO_4$) und 3,5 g H_2SO_4 / l wird aber selbst bis 0,005 Amp./qcm kein deutliches Höchstmaß in der Feinheit der Kristalle mehr beobachtet und tritt bei 0,08 Amp./qcm schon ganz unregelmäßige Anordnung hervor. Steigert man aber in der 2-n-$CuSO_4$-Lösung die H_2SO_4-Menge von 7 auf 35 g / l, so geht der Höchstgrad der Strukturfeinheit von 0,05 auf 0,3 Amp./qcm hinauf. Diesen Strukturverhältnissen entspricht es nur, daß nach v. HUEBL das aus saurer etwa 2-n-$CuSO_4$-Lösung bei mäßiger Elektrolytbewegung erhaltene Kupfer bei 0,006 Amp./qcm die größte Zähigkeit, bei 0,02 bis 0,03 Amp./qcm die größte Härte zeigte.

---

[1]) Mitteilungen des k. k. militärisch-geographischen Instituts **6**, 51 (1886). Vgl. auch O. FAUST, Z. anorg. Ch. **78**, 201 (1912).

[2]) Z. anorg. Ch. **91**, 1 (1905).

Die Grenze, bei der der festhaftende Niederschlag in einen lockeren übergeht, liegt wiederum bei um so höherer Stromdichte, je größer die Kupfersulfatkonzentration ist. Für die der heutigen Arbeitsweise der Galvanoplastik entsprechende mäßige Elektrolytbewegung wurde diese Grenze gefunden:

für 2-n-$CuSO_4$	bei 0,13 Amp./qcm	für 0,25-n-$CuSO_4$	bei 0,01 Amp./qcm
„ 1-n-$CuSO_4$	„ 0,07 „	„ 0,05-n-$CuSO_4$	„ 0,003 „

Durch Temperatursteigerung wird bei mäßiger Elektrolytbewegung die Struktur des Kupfers zunächst sehr verfeinert, um dann bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder gröber zu werden. Dadurch ist das aus 1-n-$CuSO_4$, 1-n-H_2SO_4 mit 0,01 Amp./qcm bei mäßiger Bewegung bei 30 bis 40° zu erhaltende Kupfer von besonderer Zähigkeit, steht aber das bei 60° gewonnene darin dem bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Kupfer schon wieder weit näher[1]).

Auch an einer sich lösenden Kupferanode sucht sich stets das Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ einzustellen. Es entsteht also auch an der Anode Cuprosulfat und daraus in neutraler Lösung auch hier Kupferoxydul. Bei einer etwas größeren Stromdichte ist das Anodenpotential etwas positiver als dem Eigenpotential des Kupfers gegen die Lösung entspricht, zumal den Vorgängen $Cu + 2\oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ wie $Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu$ kleine Reaktionswiderstände entgegenstehen (S. 354, 399). Es herrscht daher an der Anode durch die hier in die Lösung getretenen $Cu^{\cdot\cdot}$ eine etwas höhere $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration als im übrigen Elektrolyten. Demnach entsteht bei dieser Stromdichte an der Anode mehr Cuprosulfat als bei der gleichen Stromdichte an der Kathode. Nimmt diese unter Umständen an Gewicht weniger zu, als dem Vorgange 1 entspricht, so nimmt die Anode stärker ab, als der Entstehung zweiwertiger Kupferionen entspricht. Der Mehrverlust am Gewicht der Anode in saurer Lösung würde mit steigender Stromdichte immer wachsen, wenn nicht die unmittelbar an der Anode verhältnismäßig stark $Cu^{\cdot}$-haltig gewordene Lösung beim Uebertritt in den weiteren Elektrolyten von selbst durch den Vorgang $2\,Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ das der Zusammensetzung des gesamten Elektrolyten entsprechende Gleichgewicht aufsuchen würde. Hierdurch erfolgt die oben (S. 410) schon erwähnte interessante Abscheidung von Kupferpulver an der Anode, und zwar um so reichlicher, je höher die Temperatur ist, und je größer die Stromdichte ist. Je mehr aber das letztere der Fall ist, um so schneller nach Verlassen der Anodennähe stellt sich in der aus dieser sich entfernenden Lösung das Gleichgewicht her, um so eher fällt das Kupfer auf die Anode zurück und löst sich hier aufs neue auf. Der schließlich zu beobachtende Mehrverlust der Anode über den nach dem Vorgange $Cu + 2\oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ zu erwartenden Betrag wird dadurch tatsächlich um so geringer, je höher die Stromdichte ist. Ferner hängt er, wie zu erwarten, von der Temperatur ab und steigt mit dieser an. Das an der Anode entstandene und in die übrige Lösung übertretende Cuprosulfat geht wieder durch den Luftsauerstoff in Cuprisulfat über. Da aber an der Anode 1 Mol hier entstehendes Cu_2SO_4 an Stelle von 1 $CuSO_4$ tritt, jenes aber nach Vorgang 4 2 Mol $CuSO_4$ liefert, so erhöht die anodische Bildung von Cuprosulfat die Cuprisulfatkonzentration der Lösung, und zwar unter Verbrauch von Schwefelsäure.

Deshalb und um an Anodenkupfer zu sparen, sucht man auch hier die Entstehung von Cuprosulfat möglichst zu vermeiden. Das könnte durch hohe anodische Stromdichte geschehen. Eine allzu hohe Steigerung derselben verbietet sich aber, da dadurch der Elektrolyt dicht an der Anode bis auf seine Sättigungskonzentration gebracht würde und Kupfersulfat auskristallisieren ließe, welches

---

[1]) F. Foerster, Z. Elektroch. 5, 508 (1898).

einen sehr beträchtlichen Uebergangswiderstand an der Anode veranlaßt. Da man andererseits, der kathodischen Erscheinungen wegen, einen sehr verdünnten Elektrolyten nicht anwenden darf, steigert man auch an der Anode die Stromdichte meist nicht über 0,01 bis 0,02 Amp./qcm und wendet, damit jede Gefahr einer Kristallausscheidung auf der Anode ausbleibt, einen erheblich von seiner Sättigungsgrenze entfernten Elektrolyten an. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit von Kupfersulfat in Wasser durch Schwefelsäurezusatz vermindert wird, daß also bei höherer Kupfersulfatkonzentration und Stromdichte man mit dem Hinzufügen von Schwefelsäure besonders vorsichtig sein muß, um nicht erhebliche Spannungsverluste an der Anode zu erleiden.

Schon bei der allgemeinen Besprechung der elektrolytischen Metallabscheidung wurde hervorgehoben (S. 389), wie wichtig es immer ist, den Elektrolyten gut zu bewegen. Die starken Störungen, welche eine allzu große Verdünnung des Elektrolyten an der Kathode und seine zu starke Konzentrierung an der Anode bei der üblichen senkrechten Anordnung der Elektroden in unserem Falle hervorrufen, zeigen hier die Unerläßlichkeit einer Bewegung des Elektrolyten. Würde man sie unterlassen, so würde an der Kathode die verdünnte Lösung nach oben steigen, an der Anode die konzentrierte nach unten sinken, der Elektrolyt sich entmischen; auf dem oberen Teil der Kathode entstände pulveriges Kupfer, und die Anode würde am oberen Teil, wo der osmotische Druck des $Cu^{\cdot\cdot}$ am kleinsten ist, am meisten sich lösen und hier durchgefressen werden, während bei guter Bewegung sie sich fast gleichmäßig löst, am schnellsten an den Rändern, den Orten des stärksten Stromlinienaustrittes. Schon eine wagerechte Anordnung der Elektroden, und zwar der Anode über der Kathode kann diesen Ueberständen vorbeugen; dabei werden die Konzentrationsänderungen an den Elektroden zur Durchmischung des Elektrolyten verwertet[1]). Zweckmäßiger ist die Anwendung einer besonderen mechanischen Rührvorrichtung, zumal, wie oben dargetan, eine solche durch Aufrechterhaltung der Kupferkonzentration an der Kathode die nach dieser, der Stromdichte und der Temperatur mögliche, günstigste Struktur des Kupferniederschlags zu erreichen gestattet.

Die Arbeitsweise für die Herstellung von Kupfergalvanos, bei welcher man ebenso wie in allen anderen Fällen der Kupfersulfatelektrolyse die eben erörterten Erscheinungen gut zu berücksichtigen hat, ist nun die folgende: Von dem zu vervielfältigenden Gegenstande, meist einem Holzschnitt, einem Kupferstich, einer Zinkographie oder ähnlichem, stellt man zunächst ein getreues Negativ her. Hierzu dient reinste Guttapercha, Wachs (welches zur Verminderung seiner Sprödigkeit etwas Talg enthält) oder Gips, welcher dann, um ihm seine Porosität zu nehmen, mit Paraffin oder Wachs getränkt wird. Die Abformung geschieht meist mit der Wachsmischung, welche in erwärmtem Zustande hydraulisch gegen das Original gepreßt und mit ihm unter Druck erkalten gelassen wird. Die fertigen Formen werden durch Aufbürsten (im großen in Graphitiermaschinen) mit Graphitpulver dicht überzogen und erhalten an ihrem äußeren Rande einen als Stromzuführung dienenden Kupferdraht angelegt und werden an diesem, und auf ihrer Rückseite mit einem aufgekitteten Stück Bleiblech genügend beschwert, in das Bad eingehängt, nachdem sie, um vom Elektrolyten völlig benetzt zu werden, mit Alkohol befeuchtet sind.

Als Bad dient eine 20- bis 22prozentige Kupfersulfatlösung, mit 2 bis 3% freier Schwefelsäure, also ein Elektrolyt, wie er nach den Untersuchungen von SIEVERTS und WIPPELMANN zur Gewinnung eines feinkörnigen, dichten Niederschlages besonders geeignet ist. Man arbeitet bei unbewegtem Elektrolyten mit 0,010 bis

[1]) Vgl. S. 290 unten und Z. Elektroch. 15, 809 (1909).

höchstens 0,015 Amp./qcm oder bei mäßig (am besten durch gelindes Lufteinblasen) bewegtem Elektrolyten mit 0,02 bis 0,03 Amp./qcm und bezieht dabei die Stromdichte auf die von den Matrizen bedeckte Fläche. Die Anoden sind senkrecht hängende Walzbleche aus reinstem Kupfer, welche, um den von ihnen abfallenden Kupferschlamm von der Kathode fernzuhalten, in flache Kästen von porösem Ton eintauchen oder mit Filtrierleinwand umhüllt sind. Die Klemmenspannung beträgt je nach dem Säurezusatz und der Entfernung zwischen Anode und Kathode 0,75 bis 1,5 Volt; man verwendet daher meist Dynamomaschinen von 2 Volt. Die Elektrolyse setzt man ohne Unterbrechung so lange fort, bis auf den Matrizen ein zweckmäßig 0,15 bis 0,25 mm starker Kupferniederschlag erzeugt ist. Alsdann werden die Matrizen aus dem Bade genommen und die Kupferniederschläge von der Unterlage entfernt. Bei Guttapercha oder Gips erfolgt die mechanische Trennung sehr leicht, Galvanos auf Wachsmatrizen taucht man in kochendes Wasser und schmilzt das Wachs ab.

In dem Streben nach tunlichster Ausnutzung gegebener Anlagen und nach rascher Verbreitung z. B. photographischer Aufnahmen durch den Druck, hat man sich bemüht, die zur Erzeugung von Galvanos erforderliche Zeit abzukürzen. Da hierzu eine Steigerung der Stromdichte erforderlich ist, und dies ohne Erhöhung der Kupfersulfatkonzentration von ungünstigem Einfluß auf die Beschaffenheit des Kupferniederschlags wäre, so führt man die Schnellgalvanoplastik [1]) in sehr konzentrierter, etwa 260 bis 340 g Kupfervitriol im Liter enthaltender Lösung aus, welcher man nur 8 bis 2 g Schwefelsäure zusetzt, da ein höherer Säuregehalt die Gefahr des Kristallisierens der Lösung auf der Anode im Gefolge hätte. Zur weiteren Verminderung dieser Störung hält man die Lösung auf 25 bis 28°. Bei guter Bewegung des Elektrolyten durch kräftiges Lufteinblasen mittels Kompressor kann man bei den genannten Bädern mit 0,045 bis 0,08 Amp./qcm gute Niederschläge erzielen; ihre Struktur aber erscheint bei mikroskopischer Prüfung weniger gleichmäßig als die, welche man bei kleinerer Stromdichte aus dem säurereicheren Bade erhält [2]). Bei der durch den Säuremangel bedingten geringen Leitfähigkeit des Bades braucht man eine Klemmenspannung von 4,5 bis 6 Volt, erkauft aber hiermit die Möglichkeit, z. B. bei 0,06 Amp./qcm einen Niederschlag von 0,15 mm in etwa 1½ Stunden statt wie bei 0,01 Amp./qcm in etwa 9 Stunden zu erzielen. Freilich macht es diese Arbeitsweise bei Benutzung graphitierter Wachsformen erwünscht, daß diese keinerlei erhebliche Tiefenunterschiede bieten, da andernfalls die hohe Stromdichte und die mangelhafte Stromlinienstreuung keinen gleichmäßigen Kupferüberzug gestatten. Für die von Photographien abgenommenen Zinkographien, für welche die Schnellgalvanoplastik mit Vorliebe angewandt wird, ist diese Voraussetzung erfüllt. Bei stärker profilierten Matrizen empfiehlt es sich, der Schnellgalvanoplastik ein erstes „Decken" im langsam arbeitenden Bade vorausgehen zu lassen.

Die fertigen, von der Matrize entfernten Kupferniederschläge müssen nun, um, z. B. zum Drucken, dauernd in ihrer Form haltbar zu sein, auf ihrer Rückseite mit Metall hintergossen werden. Als solches dient eine Bleizinnlegierung, deren Festhaften auf dem Kupfer dadurch bewirkt wird, daß man dieses durch Uebergießen mit etwas geschmolzenem, reinem Zinn zunächst verzinnt. Die durch diese Operationen massiv gemachten Galvanos werden endlich geglättet und gerichtet und auf Holzunterlagen befestigt, mit denen sie in den Drucksatz eingefügt werden.

Das Elektrolytkupfer ist verhältnismäßig hart, immerhin aber nicht hart genug, daß ein Galvano auch sehr feine Zeichnungen bei häufigem Druck dauernd hin-

[1]) Vgl. Z. Elektroch. **9**, 99 (1903); W. Pfanhauser, Z. Elektroch. **20**, 441 (1914).
[2]) A. Sieverts und W. Wippelmann, Z. anorg. Ch. **95**, 287 (1915).

reichend scharf zu gewinnen gestattete. Deshalb härtet man in solchen Fällen, wo es auf genaue Wiedergabe aller Feinheiten bei sehr häufiger Benutzung desselben Galvanos ankommt, die Oberfläche des Galvanos. Am längsten braucht man zu diesem Zwecke das sogenannte Verstählen, d.h. das Ueberziehen des Galvanos durch einen dünnen Ueberzug elektrolytischen Eisens, welches, wie oben (S. 378) schon erwähnt, wasserstoffhaltig ausgeschieden wird und dadurch eine annähernd stahlartige Härte erlangt. Man erhält eine sehr gleichförmige und feinkörnige Verstählung mit einer Stromdichte von 0,003 Amp./qcm z. B. in einem Bade, welches auf 1 Liter 280 g kristallisiertes Ferrosulfat und 250 g kristallisiertes Magnesiumsulfat erhält.

In ähnlicher Weise kann man durch Glanzvernickelung Kupfergalvanos oberflächlich härten. Immerhin bedarf es bei diesen Verfahren ziemlich dicker Ueberzüge von Eisen oder Nickel, um das darunterliegende Kupfer wirksam vor Verquetschungen zu schützen. Dadurch gehen aber leicht Feinheiten des Galvanos verloren. Man benutzt daher diese Arbeitsweise nur für gröber profilierte Unterlagen, z. B. sehr viel zur Härtung der gegossenen Stereotypieplatten (aus *Pb*, *Zn*, *Sb*) durch Glanzvernickelung.

Viel besser ist es, eine gegebene Matrize unmittelbar mit hartem Metall galvanisch zu überziehen. Das ist für graphitierte Wachsmatrizen durch Vernickelung möglich. Für dieses heute in der Galvanotechnik viel verbreitete Verfahren hat zuerst LANGBEIN die oben (S. 494) für die Vernickelung erwähnten Lösungen der äthylschwefelsauren Salze benutzt, um bei gewöhnlicher Temperatur harte und nicht abblätternde Vernickelungen zu erhalten. Da die Stromausbeuten bei D_K 0,002 bis 0,003 Amp./qcm in diesem schwach schwefelsauren Bade schlecht sind, hat man es durch ein solches ersetzt, welches im Liter 50 g $NiSO_4\ 7H_2O$, 15 g $Na_2SO_4\ 10H_2O$ und 5 g H_3BO_3 enthält und bei 0,003 Amp./qcm bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls festhaftende, harte Nickelniederschläge zu geben vermag. Nachdem die Nickelschicht eine hinreichende Dicke erlangt hat, wird sie zuerst im cyankalischen, dann im schwefelsauren Kupferbade verstärkt. Da hierbei weit höhere Stromdichten als bei der Vernickelung angewandt werden dürfen, bedeutet dies eine große Beschleunigung des Verfahrens. Mit solchen „Nickelstahlgalvanos" können auch bei 1 000 000 Drucken alle Feinheiten des Originals bestens erhalten bleiben; beim Druck von Banknoten, Landkarten, Briefmarken u. a. ist das von Bedeutung.

Neuerdings ist man aber auch hier zur 70° warmen, neutralen und ziemlich konzentrierten Nickelsulfatlösung ohne jeden Zusatz übergegangen, die bei kleiner Stromdichte sehr haltbare, dichte und harte Ueberzüge liefert, die wieder durch Kupfer verstärkt werden können. Bei der hohen Badtemperatur sind aber Wachsmatrizen nicht mehr anwendbar. Das Verfahren ist nur dadurch ermöglicht, daß es gelungen ist, mit Hilfe sehr starker hydraulischer Drucke aus Blei sehr getreue Abdrucke der zu vervielfältigenden Originale herzustellen. Man überzieht dann das Blei zunächst mit einer, das Festhaften des galvanischen Niederschlages an ihm hindernden, sehr dünnen Schicht von Schwefelnickel, Schwefelkupfer, auch von Jodsilber oder Arsen, und nimmt darauf die Vernickelung vor, die man wieder, wie beschrieben, durch Verkupferung verstärken kann[1]). In ausgezeichneter Weise eignet sich zum gleichen Zweck nach den Erfahrungen der LANGBEIN-PFANHAUSER-Werke auch das später noch näher zu erörternde F. FISCHERsche Verfahren zur Gewinnung galvanischer Eisenniederschläge aus sehr konzentrierter 90 bis 100° heißer Ferrochloridlösung (dieses Kap. 3i), da es bei Stromdichten bis über 0,1 Amp./qcm, also in sehr kurzer Zeit, ein dichtes und dabei nicht sprödes Eisen in dicker Schicht liefert. Unmittelbar

[1]) W. PFANHAUSER a. a. O.

gesetzt. Als solche dient ein Achatstück, welches von oben seitlich durch eine Feder gegen die Kathode gedrückt wird und, während diese rotiert, durch eine einfache Vorkehrung (Schraube ohne Ende nebst Umsteuerung) in der Längsrichtung der Kathode hin und her bewegt wird. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, ist so eingestellt, daß ein Achat immer wieder an derselben Stelle eines Rohres sich befindet, wenn diese inzwischen um 0,02 bis 0,03 mm sich verstärkt hat. Der Druck, den der Achat auszuüben hat, um die Ausbildung größerer Kupferkristalle zu verhindern, ist ein gelinder, keinesfalls darf er groß genug sein, um die Kathode zu polieren, sondern diese muß stets ein mattes Aussehen behalten. Die Härte, die das Kupfer dabei erlangt, ist etwa die dreifache der sonst von galvanisch niedergeschlagenem Kupfer aufgewiesenen.

Ist der Kupferüberzug nach längerer, ununterbrochener Elektrolyse genügend verstärkt, so entfernt man die Kathodenwalze aus dem Bade. Bei deren früherer Herrichtung wurde der Wachskern durch Einbringen in Gruben mit heißem Wasser herausgeschmolzen, während jetzt besondere Maschinen dazu dienen, durch Bearbeitung der Kathode mit Friktionswellen das Kupferrohr ein wenig zu weiten, so daß es dann von der Unterlage abgezogen werden kann. Das fertige Rohr wird entweder unmittelbar oder erst, nachdem man es auf gewünschte Abmessungen über einen Dorn gezogen hat, verwendet. Da die Zähigkeit des erzielten Kupfers beim Ausziehen sehr starke Veränderungen in der Rohrweite zuläßt, stellt man elektrolytisch nur wenige Abmessungen her; man hat Rohre bis zu 2,5 m Durchmesser und bis zu 5 m Länge von höchster Festigkeit und Zähigkeit erhalten.

In ähnlicher Weise kann man auch für allerlei Druckzwecke, z. B. für Kattundruckereien, eiserne Walzen elektrolytisch mit Kupfer überziehen, welches ebenso gleichmäßig und für die Arbeit des Kupferstechers geeignet erhalten wird wie gewalztes Kupfer. Auch mittels photographischer Verfahren und darauffolgende Aetzung werden Bilder auf solche Walzen übertragen, die sich durch besondere Schönheit und Feinheit auszeichnen; dadurch hat auch für den Reproduktionstiefdruck das Elmore-Verfahren große Bedeutung erlangt[1]).

Die Elmore-Gesellschaft betreibt ihr Verfahren in Deutschland, England und Frankreich. Die deutsche Anlage in Schladern a. d. Sieg erzeugte im Jahre 1902 etwa 1200 Tonnen elektrolytische Kupferrohre; über die weitere, sicherlich bedeutende Entwicklung sind keine Zahlen mitgeteilt.

Auf etwas anderer Grundlage beruht das dem gleichen Zwecke dienende Verfahren von Cowper-Cowles[2]). Bei diesem werden die Rohre, zumeist in senkrechter Stellung und ganz im Bade untergetaucht und von Anoden umgeben, mit der großen Umfangsgeschwindigkeit von 140 bis 200 m in der Minute im Elektrolyten in Umdrehung versetzt. Diese energische Gegeneinanderbewegung führt auch zu einem sehr feinkristallinen, also sehr glatten und wohl auch dichten Kupfer, doch sind noch keine Messungen bekannt, die einen Vergleich der mechanischen Eigenschaften der nach beiden Arbeitsweisen erhaltenen Rohre erlauben[3]). Die Achse der Kathode ist durch den Boden des Bades geführt; Stromzuführung und Antriebsvorrichtung sind auf ihr unterhalb des Bades angeordnet; zur Vorbereitung wird die Kathode mit poliertem Kupfer überzogen; die Entfernung des fertigen Rohres von ihr geschieht wie bei Elmore. Als Elektrolyt dient eine Lösung aus 12,5 % $CuSO_4$ 5 H_2O und 12 bis 13 % H_2SO_4, dessen lebhafte Bewegung und eine Temperatur von 40° gestatten bei 0,8 Volt

---

1) W. Pfanhauser, a. a. O.

2) Elektroch. a. Metallurg. Ind. **6**, 412 (1908).

3) Messungen über die Zugfestigkeit von Kupfer, welches bei sehr hoher Umdrehungszahl der Kathode und sehr großer Stromdichte abgeschieden wurde, siehe bei C. W. Bennett, Trans. Am. Elektroch. S. **21**, 253 (1911).

Badspannung Stromdichten von 0,2 Amp./qcm. Diese und der Umstand, daß die zu verkupfernden Rohre hier immer ganz und nicht nur halb, wie beim ELMORE-Prozeß, vom Elektrolyten bespült werden, gestattet ein wesentlich schnelleres Fertigstellen eines Rohres; dessen mechanische Eigenschaften dürften aber hinter denen der ELMORE-Rohre zurückstehen. Wie weit dieses Verfahren wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat, ist nicht bekannt.

3. Die Elektrolyse wässeriger Lösungen in der Metallurgie[1].

a) Allgemeines.

In der Metallurgie findet die Elektrolyse wässeriger Lösungen nach zwei Richtungen wichtige Anwendungen. Einerseits kann sie die älteren metallurgischen Verfahren dadurch ergänzen, daß sie deren Produkte einer auf anderem Wege nicht oder nicht gleich einfachen oder nicht gleich wirksamen Raffination zu unterwerfen gestattet. Diese beruht darauf, daß bei der Lösung einer Anode, in welcher ein Metall überwiegt, edlere Fremdmetalle im Anodenschlamm verbleiben, das in die Lösung übergegangene Hauptmetall aber als deren positivstes Kation an der Kathode niedergeschlagen wird, während negativere Fremdmetalle unter geeigneten Umständen vollständig im Elektrolyten verbleiben. Da diese Trennungen, zumal die gedachte Auflösung der Anode, nach den oben (S. 405) über das allgemeine Verhalten von löslichen Anoden gemachten Angaben nur bei starkem Zurücktreten der Mengen der das Hauptmetall verunreinigenden edleren Fremdstoffe glatt möglich sind, dient die elektrolytische Raffination meist nur als Schlußglied der üblichen metallurgischen Verfahren und findet unmittelbar auf Zwischenprodukte der Metallurgie, wie z. B. Konzentrationssteine und ähnliches, höchstens in besonderen Fällen technische Anwendung.

Andererseits aber liefert die Metallurgie unter gewissen Umständen lösliche Metallsalze, aus deren Lösungen unter Anwendung unlöslicher Anoden die betreffenden Metalle öfters mit Erfolg elektrolytisch abgeschieden werden.

Im folgenden seien die wichtigsten Anwendungen der Elektrolyse wässeriger Lösungen in der Metallurgie nach den einzelnen in Frage kommenden Metallen besprochen.

b) Kupfer.

Elektrolytische Kupferraffination[2]. In der Metallurgie des Kupfers hat MARCHESE im Jahr 1884 die Elektrolyse in der Weise anzuwenden versucht, daß ein wesentlich aus den Sulfiden von Kupfer, Blei und Eisen bestehender Rohstein zu Anoden gegossen und diese gegenüber einer schwefelsauren Lösung der Elektrolyse unterworfen wurden. Dieser Stein (z. B. mit 17,2 % *Cu*, 23,7 % *Pb*, 29,2 % *Fe*, 21,0 % *S*, 0,06 % *Ag*) besitzt ein geringes Leitvermögen und erhielt den Strom mittels eingelegter Kupferstreifen zugeführt. Bei unserer heutigen Kenntnis der theoretischen Grundlagen der hier in Frage kommenden Vorgänge hätte man den in größeren Anlagen in Cazarza in Norditalien und in Stolberg bei Aachen mit großen Geldopfern festgestellten Mißerfolg dieser Arbeitsweise ohne weiteres voraussagen können, da weder eine glatte Auflösung derartiger Anoden noch eine sichere und dauernde Gewinnung reinen Kupfers aus einem Elektrolyten zu

[1]) W. BORCHERS, Elektrometallurgie, 3. Aufl. 1903, Leipzig bei S. Hirzel; s. auch C. SCHNABEL, Handbuch der Metallhüttenkunde, 2 Bde., 2. Aufl. 1901 u. 1904; Berlin bei Julius Springer; J. BILLITER, Elektrometallurgie wässeriger Lösungen, Halle 1909 bei W. Knapp.

[2]) TITUS ULKE, Die elektrolytische Raffination des Kupfers, deutsch von V. ENGELHARDT, Halle 1904 bei W. Knapp.

erwarten ist, der sich so rasch und so stark mit Verunreinigungen anreichert, wie es hier geschehen muß. In verbesserter Form ist diese Arbeitsweise von W. Borchers, R. Franke und E. Guenther[1]) wieder aufgenommen worden, indem sie von Anoden aus einem wesentlich reineren, etwa 72% *Cu* enthaltenden Mansfelder Konzentrationssteine ausgingen; doch hat sich auch hier in einer größeren Versuchsanlage gezeigt, daß die Ungleichmäßigkeit, mit der diese Anoden sich lösen, einen glatten technischen Betrieb nicht erlaubt.

In der Tat hat die Elektrolyse fast nur für die Raffination eines schon auf etwa 98 bis 99% *Cu* angereicherten Rohkupfers ihre technische Bedeutung erlangt[2]). Aus derartigen Anoden liefert sie bei Benutzung einer sauren Kupfersulfatlösung als Elektrolyten ein Raffinatkupfer von fast völliger Reinheit (mindestens 99,95% *Cu*) und demnach gesteigerter elektrischer Leitfähigkeit, also von günstigerer Beschaffenheit zumal für elektrotechnische Anwendungen, während im Anodenschlamm das im Rohkupfer verbliebene Silber und Gold gewonnen wird und das Verfahren sehr lohnend macht.

In dieser Weise ist schon seit den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts in Deutschland, England und Frankreich technisch gearbeitet worden, in Deutschland zumal in Mansfeld, in Oker und der Norddeutschen Affinerie in Hamburg; doch hat man in Mansfeld, wo 1906 noch 1736 Tonnen Elektrolytkupfer hergestellt wurden, seitdem die Elektrolyse wieder eingestellt und ist zur Entsilberung des Kupfers nach dem inzwischen sehr verbesserten Ziervogel schen Verfahren zurückgekehrt. Im Jahre 1892 betrug die Gesamterzeugung von Elektrolytkupfer 32000 Tonnen. Inzwischen war auch in Nordamerika die Kupferraffination technisch durchgebildet; hier hat sie besonders seit 1893 einen gewaltigen Aufschwung genommen. Schon in diesem Jahre wurden dort 37500 Tonnen Elektrolytkupfer erzeugt. In den folgenden Jahren entstanden weitere sehr bedeutende Anlagen, so daß in den Vereinigten Staaten an Elektrolytkupfer erzeugt wurde:

1894	57500	Tonnen,	das	sind	36%	der	amerikanischen	Kupferproduktion
1895	87000	„	„	„	50%	„	„	„
1896	124850	„	„	„	60%	„	„	„
1899	150000	„	„	„	60%	„	„	„
1902	231300	„	„	„	77%	„	„	„
1906	368137	„	„	„	85%	„	„	„

Daneben wurden 1902 aus dem Anodenschlamm 750000 kg Silber und 9500 kg Gold gewonnen[3]); der damalige Wert dieser Edelmetalle, d. h. der außer der Verbesserung des Kupfers erzielte volkswirtschaftliche Gewinn, bezifferte sich auf etwa 37 Millionen Mark. Seitdem ist in den Vereinigten Staaten die Erzeugung von Elektrolytkupfer immer noch gewachsen, 1910 überschritt sie dort 400000 Tonnen. Dabei ging der Preis für die Raffination einer Tonne von den anfänglichen Kosten von etwa 80 Mark auf 32 Mark herunter.

Auf die Möglichkeit der elektrolytischen Kupferraffination wies schon 1847 Maximilian Herzog von Leuchtenberg auf Grund seiner Versuche hin. Nachdem durch den Bau größerer Dynamomaschinen diese Möglichkeit zur technischen Verwirklichung gelangt war, wurden die wissenschaftlichen Grundlagen für die Erzeugung von Reinkupfer aus Rohkupfer durch Versuche von M. Kiliani[4]) eingehend festgestellt. Unter Hinzuziehung der oben für den Ver-

---

[1]) D. R. P. 160046 (1904).

[2]) Während des Krieges ist sie auch für die Aufarbeitung des Glockenmetalles mit 75 bis 80% *Cu* und 25 bis 20% *Sn* herangezogen worden.

[3]) Elektroch. Ind. **1**, 240 (1903).

[4]) Berg- und Hüttenmännische Zeitschr. 1885, 249, 260, 273.

lauf der Kupfersulfatelektrolyse gemachten Angaben erscheint der Sachverhalt folgendermaßen:

Im Anodenkupfer kommen als Verunreinigungen in Betracht: Kupferoxydul, Kupfersulfür, Selen, Tellur, Gold, Platin, Silber, Wismut, Antimon, Arsen, Blei, Nickel, Kobalt, Eisen und Zink.

Von diesen Stoffen gehen Nickel, Kobalt, Eisen und Zink als elektronegativere Metalle vollständig mit dem Kupfer der Anode in den Elektrolyten über, als welchen wir eine durch Kupfervitriol und auch durch Schwefelsäure $^1/_1$-normale Lösung annehmen wollen. Die genannten vier Metalle besitzen gegen ihre $^1/_1$-normalen Sulfatlösungen so viel (um mindestens 0,75 Volt) negativere Potentiale als das Kupfer, daß sie sich im Elektrolyten erheblich anreichern können, ohne daß die Gefahr ihres Ueberganges in den Kathodenniederschlag eintritt. Das ist der Fall trotz des Umstandes, daß, während diese Metalle an der Anode sich lösen, die ihnen äquivalente Menge von Kupfer an der Kathode den Elektrolyten verläßt, dieser also in dem Maße an Kupfer ärmer werden muß, als er an unedleren Metallen sich anreichert.

Kupferoxydul bleibt zum Teil im Anodenschlamm, zum anderen Teil geht es in Lösung; Kupfersulfür, Selen, Tellur aber bleiben an der Anode ungelöst, ganz so wie es die Edelmetalle Gold, Platin und Silber tun. Von letzteren kommen die beiden erstgenannten nur in Spuren, das Silber nur ganz ausnahmsweise (wie z. B. im Mansfelder Kupfer mit 0,45 % *Ag*) zu mehr als 0,3 %, oft unter 0,1 %, im Anodenkupfer vor, so daß es schon sehr hoher Stromdichten bedarf, daß erhebliche Mengen Silbers anodisch in Lösung gingen, die dann natürlich auf der Kathode wieder niedergeschlagen würden. Spurenweise kommt im technischen Betriebe freilich stets etwas Silber in das Kathodenkupfer, und zwar wohl weniger durch anodische Auflösung als dadurch, daß Schlammteilchen in den Elektrolyten und hier mechanisch nach der Kathode gelangen, oder wenn sie zwischen den Elektroden sich befinden, sich als Mittelleiter verhalten und dadurch teilweise in Lösung gehen.

Für die Zusammensetzung des Anodenschlammes ist nun noch von großer Bedeutung die oben schon erwähnte sekundäre Abscheidung von Kupferpulver an der Anode, welche, wie E. WOHLWILL[1]) feststellte, und wie oben (S. 410) theoretisch begründet wurde, einen um so größeren Kupfergehalt im Anodenschlamm veranlaßt, je niedriger die Stromdichte und je höher Säuregehalt und Temperatur des Elektrolyten sind.

Außer der Entstehung des Kupferpulvers im Anodenschlamm bewirkt die Kuprosulfatbildung an der Anode, wie schon erwähnt (S. 503), einen Verbrauch von Schwefelsäure im Elektrolyten, also eine Steigerung der Badspannung infolge der Leitfähigkeitsverminderung, sowie eine Vermehrung des Kupfersulfatgehaltes des Bades auf Kosten von Anodenkupfer. Ob letzterer Konzentrationsanstieg von der durch das Inlösunggehen der positiveren Bestandteile der Anode bewirkten Herabminderung des Kupfersulfats ausgeglichen werden kann, hängt von der Menge jener Verunreinigungen ab.

Die größten Schwierigkeiten für die Kupferraffination bieten Wismut, Antimon und Arsen, weil ihre Abscheidungspotentiale aus den in verdünnt schwefelsaurer Lösung für diese Metalle in Betracht kommenden Konzentrationen nur verhältnismäßig wenig negativer sind als die des Kupfers aus 1-normaler Sulfatlösung; es besteht also die Gefahr, daß diese Metalle mit dem Kupfer abgeschieden werden. Geschieht dies aber auch nur in kleiner Menge, so verliert das Kupfer seine rein hellrote Farbe, wird grau und schließlich schwarzstreifig. Selbst wenige Tausendstelprozent von Arsen oder Antimon vermindern das elektrische Leit-

[1]) Z. Elektroch. 9, 311 (1903).

vermögen des Kupfers merklich; ein noch als gut zu bezeichnendes Elektrolytkupfer darf insgesamt höchstens wenige Hundertelprozent an diesen Metallen enthalten.

Von den genannten drei Metallen geht an der Anode das Arsen in Gestalt von arseniger Säure in den schwefelsauren Elektrolyten über. Da die hydrolytische Spaltung des hier zunächst möglichen Arsensulfates: $As_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O \rightarrow As_2O_3 + 3\,H_2SO_4$ eine annähernd vollständige ist, so entspricht dem anwachsenden Arsengehalt des Elektrolyten außer einer Verminderung des Kupfersulfats eine Konzentrationserhöhung der Schwefelsäure. Bei stärkerer Anreicherung von arseniger Säure im Bade kann letztere wohl auch zu Arsensäure anodisch oxydiert werden. Eine kleine Menge dieser Säuren geht in Gestalt von arsenigsauren oder arsensauren Salzen der basischen Bestandteile des Elektrolyten in den Anodenschlamm über.

Das Antimon geht anodsich zunächst als dreiwertiges Ion in Lösung. Das entstehende Antimonsulfat unterliegt aber bei der geringen Neigung des Antimonoxyds zur Basisbildung auch in verdünnter Schwefelsäure in starkem Maße der Hydrolyse; da das hierbei sich bildende basische Antimonsulfat bzw. das Antimonoxyd nicht löslich ist, bleiben nur kleine Mengen des dem anodischen Lösungsvorgange unterworfenen Antimons in der Lösung, in 1 Liter 2-n-H_2SO_4 bei 18° z. B. nur etwa 0,22 g = 0,0018 Grammatome Antimon[1]), während der größere Teil des Antimons als basisches Antimonsulfat bzw. als Antimonoxyd alsbald in den Anodenschlamm fällt, der auch hier wieder etwas Antimonsäure bzw. antimonsaure Salze enthalten kann. Die Hydrolyse des Antimonsulfats vermehrt wieder den Gehalt des Elektrolyten an freier Säure, der Uebergang des basischen Sulfats in den Schlamm aber verkleinert die SO_4''-Konzentration, und die Entstehung von Antimonverbindungen an der Anode wiederum den Kupfergehalt der Lösung.

Vom Wismut gilt im wesentlichen dasselbe, wie vom Antimon, nur daß von seinem Sulfat, wegen der stärkeren Basizität des Wismutoxydes, in verdünnter Schwefelsäure erheblich größere Mengen bestehen bleiben können, bei 18° z. B. 2,2 g = 0,01 Grammatome Wismut in 1 Liter 2-n-H_2SO_4[2]); auch das Wismut geht zum größten Teil als basisches Sulfat in den Anodenschlamm über[3]).

Der Unterschied in der Verteilung zwischen Elektrolyt und Anodenschlamm, welchen einerseits *As*, andererseits *Sb* und *Bi* erfahren, wenn sie aus einer Kupferanode sich gleichzeitig lösen, erhellt aus folgender Beobachtungsreihe:

	Eine Anode enthielt	davon gingen in den Elektrolyten	in den Anodenschlamm
As	0,0586 %	77,10 %	22,90 %
Sb	0,0651 %	38,86 %	61,14 %
Bi	0,0320 %	21,78 %	78,22 %

Diese Werte sind natürlich bedingte, denn sie werden von der Zeit und von der Menge des angewandten Elektrolyten abhängen; ist dieser mit einem der fraglichen Salze gesättigt, so wird von dem entsprechenden Metalle in ihn nichts mehr übergehen, sondern dieses vollständig in den Anodenschlamm fallen. Betreffs der Sättigung verdünnter Schwefelsäure mit Antimon- oder Wismutsulfat ist zu bemerken, daß dabei starke Uebersättigungen möglich sind und auch bei der

---

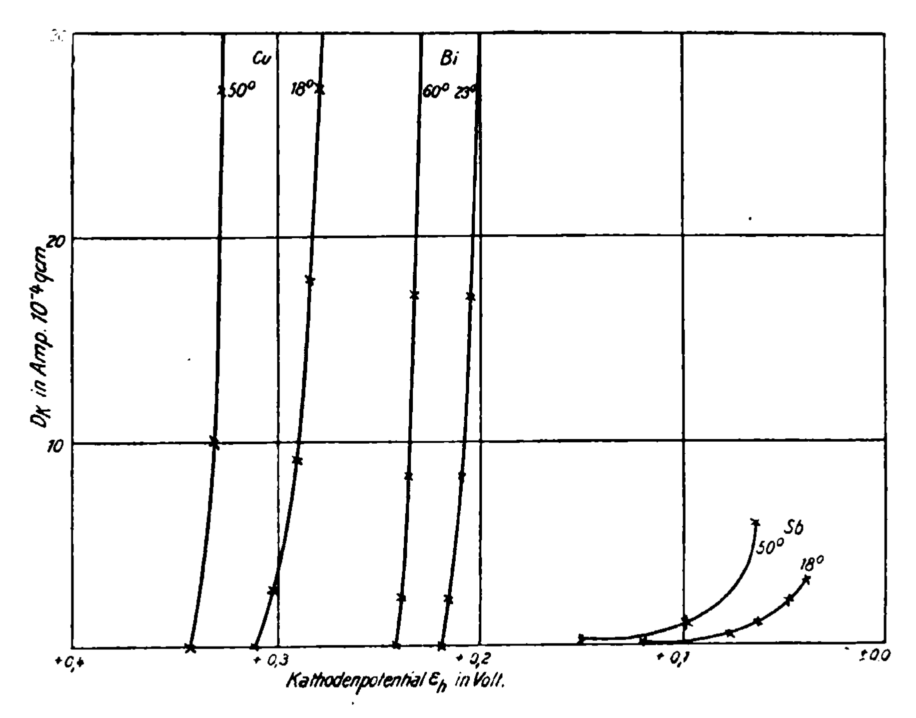
[1]) C. SPRENT, Dissert. Dresden 1910, S. 28.

[2]) R. GOEBEL, Dissert. Dresden 1912, S. 26.

[3]) Aehnlich verhält sich auch das Zinn bei der anodischen Auflösung von Glockenmetall in schwefelsaurem Elektrolyten.

anodischen Auflösung tatsächlich eintreten können, wenn der Elektrolyt lebhaft bewegt gehalten ist. Dann können erheblich größere Mengen *Sb* und *Bi* im Elektrolyten erscheinen als nach den oben angeführten Konzentrationen der im Gleichgewicht befindlichen Lösungen zu erwarten wäre.

Für die Frage der kathodischen Mitabscheidung von Arsen, Antimon oder Wismut mit dem Kupfer geben die Abscheidungspotentiale dieser Metalle aus solchen Konzentrationen, wie sie in schwefelsauren Kupfersulfatlösungen bestehen können, Aufschluß [1]). Letztere werden in der Kupferraffination durch freie Säure meist nicht stärker als 2-normal angewandt. Die Stromdichtepotentialkurven für die Abscheidung von Antimon aus seiner gesättigten Lösung in 2-n-H_2SO_4 und von Wismut in 3-n-H_2SO_4 sind im Vergleich mit den Kurven der Kupferabscheidung aus 1-n-$CuSO_4$, 2-n-H_2SO_4 in Figur 107 für gewöhnliche



Figur 107.

und erhöhte Temperatur dargestellt, soweit ihre Bestimmung ausführbar ist. Für Arsen ist solche Bestimmung nicht möglich, da es aus seiner Lösung in Schwefelsäure auch bei kleinsten Stromdichten nicht ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung abscheidbar ist. Aus der Figur sieht man, daß die Abscheidung von Antimon und Wismut selbst bei Sättigung des Elektrolyten mit deren Sulfaten erheblich unedlere Potentiale verlangt als die Kupferabscheidung aus 1-n-$CuSO_4$; da für diese auch bei $D_K = 136 \cdot 10^{-4}$ Amp./qcm das Kathodenpotential bei 18° + 0,24 Volt beträgt, so ist in dieser Lösung die Mitabscheidung jener Metalle mit dem Kupfer ausgeschlossen, so lange der Elektrolyt, wie es für diese Bestimmungen geschah, in lebhafter Bewegung gehalten wird, und wofern nicht etwa das Kupfer auf die Abscheidung von Antimon oder Wismut depolarisierend wirkt.

---

[1]) C. Sprent, Dissert. Dresden 1910; R. Goebel, Dissert. Dresden 1912.

Versuche im Laboratoriumsmaßstabe haben gezeigt, daß in der Tat gegenüber Anoden, die 1 % *Sb* bzw. *Bi* enthielten, aus lebhaft bewegten 1-*n*-$CuSO_4$, 2-*n*-H_2SO_4-Lösungen von gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen Kupfer gewonnen werden konnten, die keine nachweisbaren Mengen dieser Metalle enthielten, obgleich der Elektrolyt an ihnen sich übersättigt hatte; die zuletzt erwähnte Möglichkeit kommt also nicht in Betracht. Da aber ihre Stromdichtepotentialkurven immerhin nicht allzufern von denen des Kupfers liegen, können, sobald die vorgenannten günstigen Bedingungen nicht mehr bestehen, und die Abscheidung des Kupfers unedlere Potentiale verlangt, Wismut und Antimon mit ausfallen. Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ an der Kathode durch Verminderung der Kupfersulfatkonzentration, Verlangsamung der Elektrolytbewegung und Erhöhung der Stromdichte werden dahin wirken, und zwar für Wismut leichter als für Antimon, da für das Mitausfallen dort das Kathodenpotential nur unedler als + 0,22 Volt, hier aber unedler als +0,08 Volt werden muß. Um jenes Potential zu erreichen, braucht bei $D_K = 0{,}02$ Amp./qcm die $CuSO_4$-Konzentration bei lebhafter Elektrolytbewegung nur auf ²/₃-normal herabzugehen, während für $D_K = 0{,}015$ Amp./qcm ein Potential erheblich unedler als +0,1 Volt bei der Kupfersulfatelektrolyse nur zu erreichen ist, wenn die $CuSO_4$-Konzentration auf ¹/₃-normal herabgeht, und die Elektrolytbewegung stark verlangsamt wird. Aehnlich wie Antimon geht auch Arsen bei gewöhnlicher Temperatur aus mit As_2O_3 gesättigter Kupfersulfatlösung in das Kathodenkupfer nicht über, so lange das Potential nicht unedler als +0,08 Volt wird[1]).

Da eine sehr lebhafte Elektrolytbewegung in der Technik meist unterlassen wird, eine hohe Stromdichte sowie gesteigerte Elektrolyttemperatur aber, wie wir noch sehen werden, hier sehr erwünscht ist, besteht die Gefahr, daß Wismut und auch Antimon und Arsen in das Kathodenkupfer übergehen, wenn der Elektrolyt sich mit diesen Metallen sättigt oder im Verhältnis zu seinem Kupfergehalt sich zu stark an ihnen anreichert. Letzteres kann dann eintreten, wenn das Kupfer sich unregelmäßig, knollig oder ästelig, niederschlägt und der in den entstehenden Höhlungen verbleibende Elektrolyt mit der übrigen Lösung sich nur ungenügend ausgleichen kann, und dadurch zu stark entkupfert wird. Der beste Weg, diesen Gefahren vorzubeugen, besteht in tunlichster Fernhaltung von Arsen, Antimon und Wismut aus dem Elektrolyten, d. h. auch aus den Anoden.

Hierfür sind durch die Art der Herstellung des Rohkupfers gewisse Grenzen gezogen, da die Erze niemals frei sind von jenen Elementen. Ihre Abscheidung ist eine nicht sehr weitgehende, wenn das Schwarzkupfer im Flammofen gar gemacht wird, wie es bei der in Deutschland und England entwickelten Kupferarbeit geschieht. Wird aber, wie es in der nordamerikanischen Kupfergewinnung zuerst durchgeführt wurde, der Kupferstein im Konverter auf Schwarzkupfer verblasen, so werden hierbei infolge der erreichten höheren Temperatur und des gründlicheren Durchrührens des geschmolzenen Metalls zumal Arsen und Antimon sehr weitgehend aus dem Kupfer entfernt. Die folgenden Analysen einiger Anoden einerseits vom Flammofen, andererseits vom Konverter sollen dies belegen:

---

[1]) Das Ruhepotential des Arsens gegen eine mit As_2O_3 gesättigte 2-*n*-H_2SO_4 ist bei + 0,29 Volt gefunden; dieser Wert läge also noch etwas edler als der des Wismuts gegen seine 0,01-atomare Sulfatlösung. Wäre er wirklich das Gleichgewichtspotential, so müßten der Arsenabscheidung besonders hohe Reaktionswiderstände entgegenstehen, d. h. bei deren Verminderung, z. B. bei gesteigerter Temperatur, die Gefahr der Mitabscheidung des Arsens mit dem Kupfer zunehmen. Das hat der Versuch aber nicht bestätigt. Es scheint daher jenes Ruhepotential nicht als Gleichgewichtspotental, sondern eher als ein „Luftpotential" angesprochen werden zu müssen, zumal es nach dem chemischen Verhalten wahrscheinlich ist, daß die Metalle *Bi*, *Sb*, *As* regelmäßig mit abnehmendem Atomgewicht unedler werden.

	Kupfer vom Flammofen		Kupfer vom Konverter	
	I	II	III	IV
Cu	98,868 %	99,3 %	98,02 %	99,2 %
Ag	0,109 %	0,34 %	0,2 %	0,24 %
Au	0,0007 %	—	0,007 %	0,02 %
Pb	0,076 %	0,009 %	0,11 %	—
Bi	0,090 %	0,032 %	—	0,0025 %
As	0,392 %	0,059 %	0,016 %	0,02 %
Sb	0,345 %	0,065 %	0,02 %	0,007 %
Fe	0,054 %	—	0,161 %	0,01 %
Ni	0,016 %	—	0,042 %.	—
Zn	—	—	0,016 %	—
Se + *Te*	—	0,0098 %	0,048 %	—

Es werden sich also stets Arsen, Antimon und Wismut mit der Zeit im Elektrolyten anreichern, und man muß ihn daher, um die Konzentration der Verunreinigungen nicht eine gefährliche Höhe erreichen zu lassen, von Zeit zu Zeit erneuern. Das darf freilich nicht allzuoft geschehen, da sonst durch die zu starke Vergrößerung der Menge des im Betriebe umlaufenden Kupfervitriols und die vermehrte Arbeit der Laugenaufarbeitung die Raffinationskosten zu hoch würden.

Es ist also die Fernhaltung der drei dem Kupfer elektrochemisch nächststehenden Fremdmetalle nur in beschränktem Maße erreichbar. Man darf daher nicht unterlassen, auch für Aufrechterhaltung eines möglichst positiven Kathodenpotentials zu sorgen. Als Mittel hierzu kommen, wie schon erwähnt, die Regelung der Cupri-Ionenkonzentration des Elektrolyten, der kathodischen Stromdichte und der Elektrolytbewegung in Betracht. Die erstere wählt man, um nicht allzuviel des teuren Kupfersufats anzuwenden, und um der Lösung reichlichen Schwefelsäurezusatz und damit gutes Leitvermögen erteilen zu können (S. 506 und 508), gewöhnlich nicht erheblich über oder unter der einer $^3/_3$- bis $^4/_3$-normalen (125 bis 164 g $CuSO_4$, $5\,H_2O$ bzw. 31,8 bis 39,7 g *Cu* im Liter enthaltenden) Kupfersulfatlösung, und macht diese durch freie Schwefelsäure etwa doppelt- bis dreifachnormal (90 bis 100 bzw. 140 g in 1 Liter); auf eine Lösung der ersteren Acidität beziehen sich auch die in Figur 107 angegebenen Stromdichtepotentialkurven für die Kupferabscheidung.

In weiteren Grenzen kann man mit der Stromdichte wechseln; in ihr hat man also das wichtigste Mittel, um das Kathodenpotential in gewünschter Lage zu erhalten. Die Stromdichte ist bestimmend für die Zeit, welche man zur Raffination einer gegebenen Anode braucht; je länger diese im Bade sich befindet, um so größer ist der Zinsverlust für das dem Werte der Anoden entsprechende Kapital. Deshalb sucht man nach Möglichkeit die Stromdichte zu steigern. Damit aber wird auch das Kathodenpotential auf negativere Werte gehoben. Bei gegebenem Elektrolyten und gegebener Häufigkeit seiner Erneuerung wird man offenbar mit der Stromdichte um so höher gehen können, je reiner von Arsen, Antimon und Wismut die Anoden sind. Während Kiliani fand, daß für die von ihm benutzten Anoden, deren Zusammensetzung wohl kaum günstiger war, als obigem Kupfer I entspricht, die kathodische Stromdichte nicht über 0,002 bis 0,003 Amp./qcm (20 bis 30 Amp./qcm) hinausgehen soll, kann man mit Anoden wie Nr. III und IV die Stromdichte bis auf 0,015 bis 0,018 Amp./qcm (150 bis 180 Amp./qcm) steigern, ohne eine häufigere Erneuerung des Elektro-

lyten vornehmen zu brauchen. Daß solche, ja noch wesentlich höhere Stromdichten, wie die in einer amerikanischen Raffinerie benutzte von 230 Amp./qm, um so eher mit reinen Kupferniederschlägen vereinbar sind, je besser durch gute Laugenbewegung eine zu starke Verarmung der Kupferionen an der Kathode vermieden wird, hat auch schon KILIANI dargetan, im Einklang mit den Forderungen der heutigen Theorie. Denen hat die Technik bisher stets in der Weise Rechnung getragen, daß, wie meist in den europäischen Raffinerien, ein eingeblasener Luftstrom den Elektrolyten durchrührt, oder, wie in den nordamerikanischen, dieser in langsamem Strom die Bäder durchfließt. Wenn auch grobe Konzentrationsschwankungen hierdurch vermieden werden, so wird doch ein gründlicher Ausgleich der Verarmung an der Kathode, zumal bei unregelmäßiger Gestalt des an ihr abgeschiedenen Kupferniederschlages, auf solche Weise kaum erreicht. Man wird daher bei solcher Laugenbewegung die Konzentration der Verunreinigungen weniger weit anwachsen lassen dürfen, als wenn man durch kräftigeres Gegeneinanderbewegen von Elektrolyt und Kathode den Konzentrationsverschiebungen an dieser besser entgegenarbeiten würde.

Für die Badspannung, mit welcher jene Stromdichten erreichbar sind, kommt hier wesentlich der Widerstand des Elektrolyten in Betracht. Einen verhältnismäßig niedrigen Wert derselben bedingt der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure. Da man diese nicht gern erheblich über die oben angegebene Grenze hinaus steigert, um nicht ein Auskristallisieren von Kupfersulfat auf der Anode herbeizuführen, ist der einzig gangbare Weg, auf dem die Badspannung zu erniedrigen ist, in der Steigerung der Temperatur des Elektrolyten zu erblicken. Aber auch hier sind durch die Natur der elektrolytischen Prozesse bestimmte Grenzen gesteckt. Je weiter nämlich die Temperatur des Bades gesteigert wird, um so mehr machen sich die durch Cuprosulfatbildung zumal an der Anode hervorgerufenen Störungen bemerkbar, um so mehr gleichen die dadurch veranlaßte Vermehrung des Kupfersulfats und Verminderung der Schwefelsäure alle etwa in entgegengesetzter Richtung wirksamen Einflüsse aus, oder können sie sie überwiegen. Die Wirkung der Temperatursteigerung auf den Verlauf der Kupferraffination wird durch folgende Daten erläutert, welche einer sehr eingehenden Arbeit von F. J. SCHWAB und J. BAUM[1]) entnommen sind. Als Elektrolyt diente dabei eine Lösung mit 16% $CuSO_4$, $5\,H_2O$ und 9% H_2SO_4, als Anode reines Kupfer, aufgewandt wurden jedesmal 3 Amperestunden, Stromdichte 0,02 Amp./qcm.

Temperatur	Gewichtsverlust der Anode	Gewichtszunahme der Kathode	Badspannung bei 1 cm Elektrodenentfernung
20°	3,5180 g	3,4840 g	0,25 Volt
50°	3,6361 „	3,5537 „	0,134 „
70°	3,6594 „	3,4672 „	0,098 „
90°	3,7935 „	3,3974 „	0,078 „

Die auf der Entstehung des Cuprosulfats beruhende Aenderung in der Zusammensetzung des Elektrolyten kann man sehr einfach dadurch beseitigen, daß man die Lösung in einem der Bäder, die sie zu durchlaufen hat, mit unlöslichen Anoden, zweckmäßig mit Bleianoden, elektrolysiert. Die Summe der in einem solchen Bade sich abspielenden Elektrodenvorgänge entspricht der Gleichung

$$2\,CuSO_4 + H_2O + 2\oplus + 2\ominus \rightarrow Cu + CuSO_4 + H_2SO_4 + O.$$

[1]) Jour. Phys. Chem. 7, 493 (1903).

Die Entstehung des Cuprosulfates hat aber vorher den Elektrolyten im Sinne der Gleichungen verändert:

$$CuSO_4 + Cu \rightarrow Cu_2SO_4$$
$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow 2\,CuSO_4 + H_2O.$$

In einem mit unlöslichen Anoden versehenen Bade bekommt also die Lösung ihren Schwefelsäuregehalt wieder, während das überschüssige, in ihr angereicherte Kupfer ihr hier entzogen wird. Ein solches Bad verbraucht aber mindestens 2,5 Volt, also sehr viel mehr als ein mit Kupferanoden arbeitendes Bad. Je häufiger nun infolge der hohen Temperatur des Elektrolyten solch ein Regenerierungsbad einzuschalten wäre, um so mehr von der durch die Verkleinerung des Badwiderstandes ersparten Spannung müßte man wieder zusetzen. Daraus folgt, daß keineswegs eine sehr hohe Badtemperatur die günstigste ist; es hat sich für technische Zwecke am geeignetsten erwiesen, bei etwa 40 bis 60° zu arbeiten [1]).

Von Wichtigkeit ist endlich, daß das an der Kathode niedergeschlagene Kupfer sich möglichst glatt und eben ansetzt, da stärkere Auswüchse, neben den oben schon für die Reinheit des Kupfers erwähnten Störungen, leicht nach der Anode hinüberwachsen und Kurzschlüsse veranlassen. Solche Störungen können eintreten, wenn der Kupferniederschlag auf der Kathode stellenweise ungleichförmig wird, da die dann entstehenden Erhöhungen immer stärker nach der Anode auswachsen; Ungleichmäßigkeit der Elektrolytkonzentration, etwa infolge ungenügender Laugenbewegung, oder Verunreinigung der Kathode durch Fremdkörper, wie z. B. Teilchen von Anodenschlamm, können schon genügen, um starke Ausblühungen zu veranlassen. Eine Verunreinigung der Kupferoberfläche mit Kupferchlorür ist es andererseits vielleicht auch, welche ein nadliges Auswachsen des Kupfers auch dann veranlaßt, wenn der Elektrolyt zu reich an Chlorionen ist, wie es bei seiner Herstellung mit zu stark chloridhaltigem Wasser geschehen kann; ein ganz geringer Chloridgehalt des Bades scheint dagegen günstig für gute Niederschläge [2]). Dieser Einfluß der Cl' bedarf freilich noch sehr der Aufklärung.

Hiernach sind die Grundsätze für die Ausführung der elektrolytischen Kupferraffination gegeben und in ihren Hauptzügen theoretisch begründet. Ueber die Einzelheiten der Arbeitsweise liegen vor allem über einige große amerikanische Werke zuverlässige Angaben vor [3]).

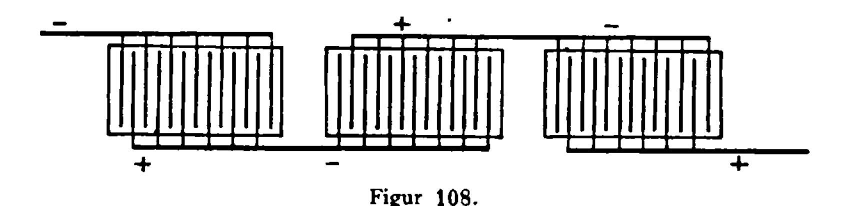
Bei der Einrichtung und Schaltung der Bäder kommen zwei Systeme in Anwendung: das der Parallelschaltung oder das Multiplensystem und das der Reihenschaltung oder das Seriensystem. Bei dem ersteren sind alle Kathoden und alle Anoden desselben Bades unter sich parallel geschaltet, bei dem letzteren wirkt die Hauptmenge der Elektroden als Mittelleiter (S. 53), und nur die erste und letzte jedes Bades ist mit der Stromzuführung verbunden, so daß die Elektroden als hintereinander geschaltet erscheinen. In beiden Systemen werden eine große Zahl von Bädern, oft mehrere Hundert, hintereinander geschaltet, und meist wird je eine solche Reihe von je einer Dynamomaschine mit Strom versehen.

[1]) Vgl. auch W. Bancroft, Z. Elektroch. **10**, 16 (1904).

[2]) Vgl. die von J. Billiter, Elektrometallurgie wässeriger Lösungen S. 46—48 mitgeteilten Beobachtungen von E. Wohlwill.

[3]) F. Haber, Z. Elektroch. **9**, 384—390 (1903); H. O. Hofmann, Elektroch. Ind. **1**, 416 (1903); C. T. Hutchison, ebenda **2**, 13 (1904); F. D. Easterbrooks, Elektroch. a. Metallurg. Ind. **6**, 245 (1908), auch Metallurgie **5**, 549 (1908); Pufahl, Z. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **53**, 400, besonders 410 u. ff. (1905).

Beim Multiplensystem, dessen Schaltung durch Figur 108 schematisch dargestellt ist, bestehen die Bäder aus gestreckten, rechteckigen Holzkästen, welche innen mit Blei ausgeschlagen sind. Auf der Längskante der Bäder laufen, von der Bleiauskleidung gut isoliert, die Stromzuführungsschienen auf der einen Seite für die Kathoden, auf der anderen für die Anoden. Quer über das Bad laufen Schienen aus Kupfer bzw. verkupfertem Eisen, welche abwechselnd mit der Kathodenleitung verbunden und von der Anodenleitung isoliert bzw. umgekehrt angeschlossen sind, und über welche an Bügeln die senkrecht in das Bad hängenden Elektroden befestigt sind. Als Kathoden dienen Bleche aus Elektrolytkupfer, welche in besonderem Bade auf gewöhnlichem Kupfer niedergeschlagen und dann von diesem abgehoben wurden. Die Anoden bestehen aus rechteckigen, meist 20 bis 35 mm dicken und 0,4 bis 0,9 qm großen Platten, welche aus dem nach Verlassen des Flammofens bzw. des Konverters meist noch durch oxydierendes Schmelzen und darauf folgendes Polen weiter



Figur 108.

gereinigten Rohkupfer gegossen sind[1]. Zu ihrer Befestigung an den Querschienen versieht man sie mit Haken, andererseits gibt man ihnen auch seitliche Fahnen, mit deren einer sie unmittelbar auf der Stromzuführung aufliegen, so daß man die zum Tragen der Anoden erforderlichen Querschienen weglassen kann. Durch solche Anordnung wird aber das Gewicht des unangegriffen bleibenden Anodenrestes erheblich erhöht.

Es befinden sich stets eine größere Anzahl Kathoden und Anoden in demselben Bade, welches z. B. bei 20 Anoden von je 0,5 qm Größe, also je 1,0 qm wirksamer Oberfläche, bei der Stromdichte von 180 Amp./qm 3600 Ampere aufnehmen würde. Die einander gegenüberstehenden Elektroden sind gewöhnlich 4 bis 5 cm voneinander entfernt, und die Badspannung beträgt bei Stromdichten von 120 bis 180 Amp./qcm und bei 40 bis 50° 0,25 bis 0,30 Volt. Die technisch erreichte Stromausbeute beträgt 90 bis 95%; der Verlust kommt wesentlich auf Kurzschlüsse in den Bädern; ihre Verminderung wäre nur durch gesteigerte Ueberwachung der Bäder zu erreichen, was keine Ersparnis bedeuten würde. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Ersparnis an Spannung durch Verminderung der Elektrodenentfernung oder an Kupfervorrat durch weitere erhebliche Steigerung der Stromdichte eine zweifelhafte, weil beide Maßnahmen die Gefahr der Kurzschlüsse, also das erforderliche Ueberwachungspersonal, vermehren[2]. Da erfahrungsgemäß bei guten Anlagen 10% der Maschinenspannung in den Maschinen und 20 bis 25% in den Leitungen zwischen der Maschine und den Elektroden verloren gehen, so braucht man für 1000 kg Elektrolytkupfer für die genannten Badspannungen etwa 340 bzw. 410 Kilowattstunden, d. h. für je eine Tonne pro Tag hat die Maschine 14 bis 17 Kilowatt zu leisten[3], und zwar für je 100 hinter-

[1] Die hierzu viel benutzte WALKERsche Maschine u. a. s. bei W. BORCHERS, Elektrometallurgie S. 214, und J. BILLITER, Elektrometallurgie wässeriger Lösungen S. 84—88.

[2] Ueber die Betriebsführung vgl. M. H. MERRIS und M. A. MOSHER, Engin. Mining Jour. **106**, 95 (1918).

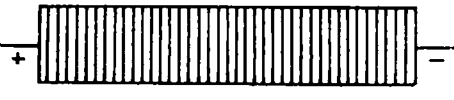
[3] Die gesamte zur Raffination von 1 Tonne Kupfer erforderliche Kraft ist hierdurch noch nicht gegeben, da zur Laugenbewegung und -erwärmung sowie zum mechanischen Transport der Anoden und Kathoden sowie endlich für deren Einschmelzen noch Kraft erfordert wird.

einander geschaltete Bäder mit 30 bis 36 Volt am Schaltbrett. Die großen nordamerikanischen Raffinerien arbeiten mit vielen Hunderten von Bädern. Diese sind in mehreren Systemen zu 300 bis 400 Einzelbädern angeordnet, und jedes System hat seine eigene Dynamomaschine für etwa 100 bis 130 Volt und — je nach der Größe der Bäder — bis zu 7500 Ampere. Schaltet man zuviel Bäder in ein System, so können infolge der erhöhten Spannung die Stromverluste durch Erdschlüsse zu groß werden; ist andererseits die Bäderzahl zu klein, so verbraucht die Anlage zu viel Leitungskupfer.

Die Bäder werden sehr sorgfältig durch Aufsetzen auf starke Glasstücke oder glasierte Ziegel von Erdschluß isoliert aufgestellt und der Laugenzirkulation zuliebe treppenförmig übereinander angeordnet. Die Lauge fließt aus einem Vorratsbehälter, in welchem sie durch Dampfschlangen auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, in das oberste Bad, durchströmt dieses langsam (bei 100 Amp./qm mit 13,5, bei 150 bis 170 Amp./qm mit 20, bei 400 Amp./qm mit 27 Liter in einer Minute, was eine Laugenerneuerung jedes Bades in 5 bzw. 3 Stunden bedeutet) und fließt dann auf den Boden des nächsten Bades über, wobei man Sorge zu tragen hat, daß die zufließende Lauge keine leitende Verbindung zwischen den Bädern herstellt. Um zu starke Abkühlung zu vermeiden, wird der Elektrolyt stets nach Durchströmen weniger Bäder zum Sammelgefäß zurückgepumpt (wobei Steinzeugpumpen sehr zweckmäßig sind) und wieder angewärmt. Außerdem wird, um ein allzu schnelles Anreichern der Verunreinigungen zu verhüten, täglich vom gesamten Laugenvolumen ein bestimmter Teil entfernt und durch neue, reine Lauge ersetzt, während die entnommene Lösung auf reinen Kupfervitriol verarbeitet wird, welcher zur Gewinnung von neuem Elektrolyten dient. Wie oben schon bemerkt, muß in der Reihe der Bäder der Elektrolyt eines oder mehrere solcher mit Bleianoden durchfließen, in welchem bei 25 Volt die verbrauchte Schwefelsäure regeneriert und die Konzentrationssteigerung des Kupfervitriols wieder beseitigt wird.

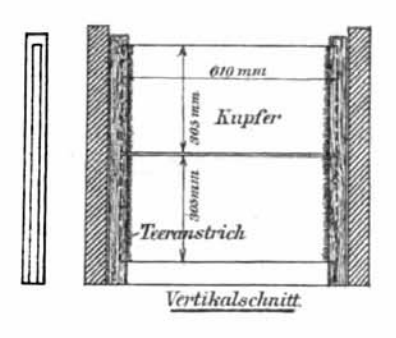
Die Elektroden bleiben solange (meist 6 bis 7 Wochen) im Bade, bis von den Anoden nur ganz dünne Bleche übrig sind. Alsdann werden die Anodenreste, die gewöhnlich 10 bis 15 % vom ursprünglichen Anodengewicht betragen, von dem an ihnen haftenden Schlamm abgespült, entfernt und wieder eingeschmolzen, die Kathoden herausgenommen und zu Barren gegossen, und der Anodenschlamm, welcher auf dem Boden der Bäder sich gesammelt hat, nach Ablassen des Elektrolyten aus den Bädern durch ein in deren Boden befindliches Ventil in einen im Keller der Anlage stehenden Sammelkasten herausgespült, gewaschen und zur Weiterverarbeitung gegeben. Hierauf wird das Bad mit neuen Elektroden und neuem Elektrolyten beschickt.

Beim S e r i e n s y s t e m, wie es HAYDEN ausgearbeitet hat und dessen Schaltung durch Figur 109 schematisch angedeutet wird, bestehen die Bäder aus Schieferplatten. Die Elektroden werden mit ihren Längsseiten in Holzleisten eingelegt und mit diesen zwischen die Längswände einer Zelle dicht hintereinander eingeklemmt, so daß sie nur um die Breite einer Holzleiste, d. h. um etwa 1 cm auseinanderstehen, wie es Figur 110 (folgende Seite) anzeigt. Jede einzelne Zelle bekommt mehr als 100 solcher Elektroden. Die an einem Ende befindliche Kathode ist aus Kupfer, die Anode dagegen aus Blei, so daß in dem der Anode zunächst liegenden Abschnitt jeder Zelle die Richtigstellung von Schwefelsäure- und Kupfersulfatkonzentration vor sich geht. Von solchen Zellen sind immer je 6, unter sich parallel geschaltet, zu einem Bade vereinigt, einfach in der Weise, daß ein großer Schiefertrog durch Schieferplatten in 6 Längsabteile geteilt ist; eine große Reihe solcher Bäder ist dann in Hintereinanderschaltung an die Dynamomaschine angeschlossen.



Figur 109.

Von den Mittelelektroden dient die der Kathode zugewandte Seite als Anode, und auf der anderen Seite wird das Elektrolytkupfer aus der folgenden Zellabteilung niedergeschlagen. Da die Elektrodenentfernung hier viel geringer ist als beim Multiplensystem, beträgt die Spannung zwischen einem Paar aufeinander folgender Elektroden, welches dem Einzelbade bei jenem entspricht, nur 0,13 Volt bei 40 bis 50°, d. h. je 1 Bad, welches in jeder Zelle etwa 130 Mittelelektroden enthält, bekommt 17 Volt, und, bei der Stromdichte von 190 Amp./qm und der Größe der Einzelelektrode von 0,36 qm, 410 Ampere. Da die Stromausbeute des Seriensystems wegen erhöhter Möglichkeit von Nebenschlüssen zwar geringer als beim Multiplensystem ist, aber immerhin 90% beträgt, so ist hier die zur Erzeugung von 1 Tonne Elektrolytkupfer an den Klemmen der Bäder erforderliche elektrische Energie nur etwa 60 bis 70% der dort gebrauchten. Es kommt hinzu, daß die Bäder nach der Serienschaltung auf weniger als dem halben Raume eine bestimmte Kupfermenge zu erzielen erlauben als die Bäder mit Parallelschaltung und außerdem sehr viel weniger Lauge bedürfen als diese. Aber gerade deswegen muß, um lokale Verarmung an Kupfer oder zu starkes Ansteigen der Verunreinigungen zu verhüten, die Laugenbewegung außerordentlich viel schneller und auch die Laugenerneuerung wohl öfter als dort geschehen, und kann nur ein von Arsen, Antimon und Wismut sehr armes, etwa dem oben (S. 519) unter IV angeführten Rohkupfer entsprechendes Anodenmaterial Verwendung finden. Letzteres ist schon darum der Fall, weil die Elektroden, um auf der Anodenseite ganz gleichmäßig angegriffen zu werden, nach dem Verlassen der Gießform noch durch eine Walzenstrecke gesandt und gehämmert werden müssen, und ein an Arsen oder Antimon reicheres, davon z. B. 0,03 bis 0,06% enthaltendes Kupfer nicht mehr walzbar ist[1]). Da die Anoden bei Reihenschaltung nur auf einer Seite angegriffen werden, macht man sie erheblich dünner (5 bis 8 mm) als beim Multiplensystem, so daß sie nach etwa zwei Wochen verbraucht sind. Alsdann bleibt nur der vom Holzrahmen bedeckte Teil übrig, von dem das niedergeschlagene Kathodenkupfer leicht entfernt wird. Würde ein ungleichmäßiger Angriff der Anode erfolgen, so könnten einzelne, nachher schwer vom Elektrolytkupfer entfernbare Teile von ihnen zurückbleiben, während an anderer Stelle von der ursprünglichen Elektrode nicht mehr bedeckte Teile des Elektrolytkupfers zur Anode werden und wieder in Lösung gehen könnten. Vermeidet man aber solche Störungen durch die genannte mechanische Vorarbeit an den Elektroden, so zeigt das Seriensystem manche Vorzüge, zumal es ohne Kathoden arbeitet und fast alle auf Blankhalten der vielen Kontakte des Multiplensystems verwendete Arbeit zu ersparen gestattet. Trotzdem wird die Serienschaltung, wohl wegen der größeren Betriebserfahrung, welche erforderlich ist, und weil es im Hinblick auf die erforderliche Reinheit und Gleichmäßigkeit des Anodenkupfers wechselndem Rohmaterial sich schwer anpassen kann, nur in zwei, allerdings den größten amerikanischen Werken in Baltimore und Neuyork angewendet, während der größere Teil der amerikanischen sowie die europäischen Kupferraffinerien nach dem Multiplensystem arbeiten.





Figur 110.

[1]) E. Keller, The Min.-Ind. 1899, 255.

Das Ergebnis der elektrolytischen Raffination ist Elektrolytkupfer von hoher Reinheit, wie es folgende Analysen zeigen:

	I	II	III
Cu	99,9937 %	99,95 %	99,96 %
As	–	0,0012 %	0,0009 %
Sb	0,0008 %	0,0033 %	0,0023 %
Ag	0,0040 %	0,0003 %	0,0001 %.

Als zweites Produkt wird der die Edelmetalle des Rohkupfers enthaltende Anodenschlamm gewonnen, dessen Zusammensetzung durch folgende Analysen gekennzeichnet ist:

	I[1])	II[1])	III	IV
Cu	11,010 %	13,820 %	41,0 %	18,0 %
Ag	53,894 %	55,150 %	21,0 %	45,0 %
Au	0,296 %	0,198 %	0,05 %	0,114 %
Pb	0,910 %	2,070 %		
Bi	3,930 %	0,340 %		
Sb	6,250 %	2,440 %		
As	2,107 %	1,090 %		
Se	0,394 %	0,718 %		
Te	1,174 %	0,892 %		
SO_4	5,268 %	10,680 %		
H_2O	2,365 %	2,604 %		
Fe		0,800 %		

Von den hier angegebenen Materialien wurden Schlamm III und IV bei ganz der gleichen Art der Elektrolyse erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß die Anode zu III unmittelbar vom Konverter kam, die zu IV aber zunächst noch oxydierend geschmolzen und gepolt wurde, wodurch sie eine gleichmäßigere Struktur erhielt und gleichmäßiger, ohne starken Abfall, gelöst wurde. Die Stromdichte bei der Gewinnung obiger Schlämme war stets eine hohe; bei der früher in den europäischen Raffinerien allgemein üblichen, niedrigen Stromdichte dürfte auch bei sehr gleichmäßiger Struktur der Anoden der Kupfergehalt stets erheblich über den bei I, II und IV herrschenden Werten liegen.

Die Aufarbeitung des Anodenschlammes kann in der Weise geschehen, daß er unter Einblasen von erhitzter Luft oder unter Zugabe von etwas $NaNO_3$ mit 50 prozentiger Schwefelsäure gekocht wird, bis dadurch *Cu*, *As*, *Bi* und *Sb* tunlichst gelöst sind. Die letzten Anteile von *Bi* und *Sb* werden zusammen mit *Pb* auf einem Treibherde verschlackt. Dabei kann außer der oxydischen Schlacke auch, wenn etwas größere Mengen *Cu* bei der Extraktion im Schlamme verblieben, über den Edelmetallen sich ein Stein bilden, der Selenide und Telluride von Kupfer und Silber enthält[2]). Man verschmilzt auch den getrockneten und brikettierten Schlamm unmittelbar in einem Flammofen auf Edelmetall, wobei aber die Arsen, Antimon, Selen und Tellur enthaltenden Abgase auch viel Silber verflüchtigen und daher mittels eines Ventilators nach Abkühlung durch Flanellsäcke gesaugt werden, um den Flugstaub hier abzugeben. Die zurückbleibenden Edelmetalle werden durch schmelzenden Salpeter von *Se* und *Te* befreit und

[1]) E. Keller, Jour. Americ. Chem. Soc. **19**, 778 (1897).
[2]) L. Addicke, Metallurg. Chem. Eng. **17**, 169 (1917).

gelangen dann in die elektrolytische Silberscheidung. Die als Nebenprodukt gewonnenen selensauren Salze finden in der Glasfabrikation reichlich Verwendung, da die vom Selen dem Glase erteilte Rosafärbung sehr vollkommen komplementär mit dem Eisengrün ist und daher ein ausgezeichnetes Entfärbungsmittel für Glas bildet. Für das in nicht unerheblichen Mengen als Nebenprodukt gewonnene Tellur hat sich eine Nutzanwendung allem Anschein nach noch nicht gefunden [1]).

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus seinen Lösungen unter Anwendung unlöslicher Anoden ist vielfach versucht worden, doch nur mit beschränktem Erfolge. Nachdem die oben schon erwähnten Versuche, sehr unreine Kupfersteine unmittelbar als sich lösende Anode [2]) zu benutzen, gescheitert waren, gingen SIEMENS & HALSKE dazu über, Kupferkies auszulaugen und der erhaltenen Lösung unter Anwendung von Kohlenanoden elektrolytisch ihren Kupfergehalt zu entziehen. Das Verfahren [3]) war als das folgende gedacht: Der Kupferkies $3\,Cu_2S,\ Fe_2S_3$ wird in feingepulvertem Zustande vorsichtig so weit abgeröstet, daß das Röstgut aus Kupfersulfür und kaum löslichem Eisenoxyd besteht, und wird alsdann mittels einer stark sauren Lösung von Ferrisulfat ausgelaugt, wobei sich folgende Umsetzung abspielt:

$$Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + S\,.$$

Die filtrierte Lösung wird in die Bäder gepumpt. Diese sind flache verbleite Holzkästen, in welchen die Elektroden horizontal liegen. Die Kathoden sind auf der unteren Seite von Brettern befestigte Kupferbleche. Die unter ihnen am Boden des Bades befindlichen Anoden bestehen aus einer Reihe von parallelen Kohlenstäben, welche an ihren Enden durch zwei Bleileisten zusammengehalten werden und den Strom zugeführt erhalten. Zwischen den Elektroden ist ein Diaphragma aus Juteleinwand ausgespannt. In solchem Bade wird an der Kathode der Elektrolyt entkupfert, während an der Anode das Ferrosulfat der Lösung zu Ferrisulfat oxydiert wird. Durch diesen Vorgang kommt es an der Anode nicht zur Sauerstoffentwicklung, und es wird so viel an Spannung gespart, daß die Badspannung bei 0,7 Volt zu halten ist. Da nun hierbei das für die Auslaugung erforderliche Ferrisulfat zurückgebildet ist, kann der Elektrolyt ohne weiteres zum Auslaugen neuen Erzes verwendet werden; er beschreibt also einen fortwährenden Kreislauf.

So sinnreich dieses Verfahren erdacht ist, so hat es sich doch, trotzdem es auch im kleinen Maßstabe gut verlief, im Großbetriebe nicht bewährt. Einerseits ist wohl kaum die Röstung glatt in der gedachten Weise durchzuführen, es kann auch Kupferoxyd entstehen, welches allmählich die Schwefelsäure neutralisiert und basisches Ferrisulfat fällt; vor allem aber sind die Arbeit des Auslaugens des Röstgutes und das Filtrieren des Schlammes Vorgänge, deren Geschwindigkeit keineswegs beliebig hoch gesteigert werden kann, sondern an ihre eigenen, bestimmten Gesetzmäßigkeiten gebunden ist. Für die Elektrolyse dagegen, welche mit konstanter Stromstärke durchzuführen ist, muß in jedem Augenblick ein bestimmtes Lösungsvolumen von immer gleicher Konzentration geliefert werden. Ist dies nicht der Fall, so entsteht an der Kathode unreines Kupfer oder Wasserstoff, und an der Anode wird Sauerstoff frei, zerstört die Anode, und die Badspannung steigt sehr erheblich. Die für das Verfahren kennzeichnende innige Verknüpfung zweier in ihren Gesetzen so verschiedenen Vorgänge wie der der

[1]) Ueber die Gewinnung von *Se*- und *Te*-Verbindungen aus dem Anodenschlamm vgl. M. H. MERRIS und H. T. BINDER, Engin. Mining Jour. **106**, 443 (1919).

[2]) Ueber das Verhalten von Anoden aus Kupfersulfür s. J. EGLI, Z. anorg. Ch. **30**, 18 (1903); J. BERNFELD, Z. phys. Ch. **25**, 46 (1898).

[3]) D. R. P. 42243, 48959 (1886). M. THOMPSON, Elektroch. Ind. **2**, 225 (1904).

Erzlaugerei und der Elektrolyse dürfte wesentlich seine Erfolglosigkeit im großen veranlaßt haben.

Das gleiche dürfte über ein Verfahren von HOEPFNER zu sagen sein. Hierbei war beabsichtigt, Kupfersulfür mit Hilfe einer Kupferchlorid enthaltenden Kochsalzlösung aufzulösen: $2\,CuCl_2 + Cu_2S \rightarrow 4\,CuCl + S$; das entstandene Kupferchlorür wird durch das Chlornatrium in Gestalt eines komplexen Salzes in Lösung gehalten; diese wird durch Kupfer von einem kleinen Silbergehalt befreit, worauf durch Kalk andere fremde Metalle als Hydroxyde niedergeschlagen werden. Die Bäder sind durch ein Diaphragma in Kathoden- und Anodenraum geteilt. Der Elektrolyt durchfließt erst alle Kathodenabteile und gibt hier einen Teil seines Kupfers ab, und zwar, da dieses wesentlich in einwertiger Form vorhanden, auf eine bestimmte Stromstärke in etwa doppelt so großer Menge als aus Sulfatlösung[1]). In den Anodenabteilen wird das verbliebene Kupferchlorür in Kupferchlorid verwandelt und dadurch die Badspannung auf 0,8 Volt gehalten und dem Elektrolyten sein Lösungsvermögen für Kupfersulfür wieder erteilt. Es ist also auch hier an einen dauernden Kreislauf der Lösung zwischen Laugerei und Elektrolyse gedacht.

Wenn auch nicht geleugnet werden darf, daß für bestimmte Verhältnisse schließlich durch langwierige und kostspielige Versuche die Arbeitsweise so organisiert werden kann, daß auch solche Verfahren technisch lebensfähig werden, so kann ihnen doch eine größere Bedeutung nicht zukommen, da ihre Durchführbarkeit an das Zusammentreffen von allzuviel Bedingungen geknüpft ist. Unter veränderten Verhältnissen, z. B. für neue Erze, werden diese Bedingungen stets durch Versuche im großen wieder miteinander in Einklang zu bringen sein, womit jedesmal neue mühselige und lange Vorarbeiten erforderlich sind.

Daß in dieser Richtung immerhin noch wertvolle technische Möglichkeiten liegen, zeigt ein freilich bisher nur in mäßigem Umfange durchgeführtes Verfahren von F. C. LASZCYNSKI[2]). Dabei werden die Kupfererze — und zwar die sulfidischen nach sorgfältiger, in einem besonderen Ofen durchgeführten Abröstung auf Oxyd bzw. Sulfat, die oxydischen unmittelbar — mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt und die durch Filterpressen geführte Lösung mit Bleisuperoxydanoden und unter Benutzung eines Rührwerkes elektrolysiert und des größten Teils ihres Kupfergehaltes beraubt. Da hierbei an Stelle des Kupfersulfats wieder freie Schwefelsäure tritt, kann der Elektrolyt immer aufs neue zur Erzlaugung dienen. Die Kupfererze sind aber niemals eisenfrei, und gewisse Mengen Eisen gehen stets mit in Lösung. Da diese an der Anode zu Ferrisulfat oxydiert werden, das an der Kathode zu Ferrosulfat reduziert wird, und zwar bei einem positiveren Potential als dem zur Kupferabscheidung erforderlichen, so würde bei allmählicher Anreicherung von Eisensalzen die Stromwirkung sehr bald sich lediglich auf deren Oxydation und Wiederreduktion erstrecken. Diese Störung wird hier dadurch verhindert, daß die Anoden mit einem dichtanschließenden Gewebe umhüllt werden[3]), welches die Berührung des Ferrosalzes mit der Anode praktisch ausschließt und eine Stromausbeute an Kupfer von 90% erreichen läßt.

Technisch einfacher liegen die Verhältnisse da, wo die Metallurgie, wie bei der Aufarbeitung von Nickelkupfererzen, bestimmte Mengen kupferhaltiger, aber sehr eisenarmer Lösungen liefert. Solche Laugen können, wenn sie Sulfat enthalten, mit Benutzung von unbedeckten Bleianoden ziemlich weitgehend elektrolytisch auf Reinkupfer verarbeitet werden.

---

[1]) Ueber die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus Chlorid- bzw. Chlorürlösung s. A. COEHN und O. LENZ, Z. Elektroch. 2, 25 (1895) und J. EGLI a. a. O., sowie u. Kap. 12, 3, g.

[2]) Vgl. J. BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Bd. II, Nachträge S. 452 u. ff.; vgl. auch N. V. HYBINETTE, D. R. P. 276294 (1914); 285652 (1915).

[3]) D. R. P. 144282 (1902).

c) Silber.

Die elektrolytische Raffination des bei den verschiedenen metallurgischen Prozessen oder aus dem Anodenschlamm der Kupferraffinerien gewonnenen Silbers zu Feinsilber und goldhaltigem Anodenschlamm hat die früher zur Gold-Silberscheidung benutzten Verfahren des Auslaugens des Silbers mittels starker Schwefelsäure oder Salpetersäure vollständig verdrängt. Denn bei der Elektrolyse erhält man nicht wie dort Salze des Silbers, sondern in sehr einfacher Weise alsbald reines Metall, ohne daß es des Aufwandes von Säuren bedarf, deren gasförmige Zersetzungsprodukte dabei auch nicht ganz unerhebliche Mengen der Edelmetallösung mit fortreißen.

Die aus der Theorie sich ergebenden Grundsätze für die elektrolytische Silberraffination sind leicht zu übersehen. Um einen verhältnismäßig billigen und gutleitenden Elektrolyten zu haben, welcher nicht zur Abscheidung schwer löslicher Salze auf der Anode Anlaß gibt, ist man lediglich auf eine Silbernitratlösung angewiesen, welche, da man möglichst wenig Silber dauernd im Betriebe haben will, tunlichst verdünnt anzuwenden ist und zur Verminderung ihres Widerstandes einen Zusatz von Salpeter oder Salpetersäure erhalten kann. Aus solcher Lösung fällt das Silber locker in Nadeln aus[1]), welche schnell nach der Anode hinüberwachsen und Kurzschluß bilden, wenn sie nicht dauernd von der Kathode entfernt werden. Da sie hierdurch bei senkrecht angeordneten Kathoden von diesen herab auf den Boden des Elektrolysiergefäßes fallen bzw. bei wagerechten Kathoden unmittelbar am Boden der Zelle sich ansammeln, darf kein Anodenschlamm von der Anode ebenfalls auf den Boden des Bades gelangen. Es sind daher die Anoden durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennt zu halten. Die Anoden enthalten außer Silber vor allem kleine Mengen Gold und Platin, unter Umständen auch etwas Tellur, welche völlig in den Schlamm gehen, und außerdem Kupfer neben geringeren Mengen Blei und Wismut, welche im Elektrolyten sich ansammeln. Bei der Potentiallage

$$Ag/n\text{-}AgNO_3 = +0{,}771 \text{ Volt}$$
$$Cu/n\text{-}Cu(NO_3)_2 = +0{,}308 \text{ Volt}$$

kann der Elektrolyt eine recht erhebliche Menge Kupfer gegenüber dem Silber aufnehmen, ohne daß dadurch die Anwendung einer hohen Stromdichte ausgeschlossen wäre, wie sie durch das Erfordernis, eine bestimmte Menge des teuren Anodenmaterials möglichst schnell aufzuarbeiten, bedingt wird.

Diese Grundsätze sind zuerst von MOEBIUS erkannt und bei einer von ihm durchgebildeten Arbeitsweise benutzt worden, welche seit Beginn der neunziger Jahre in der Technik Eingang gefunden hat: in Deutschland in der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt und in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, sowie in einigen nordamerikanischen und australischen Silberraffinerien.

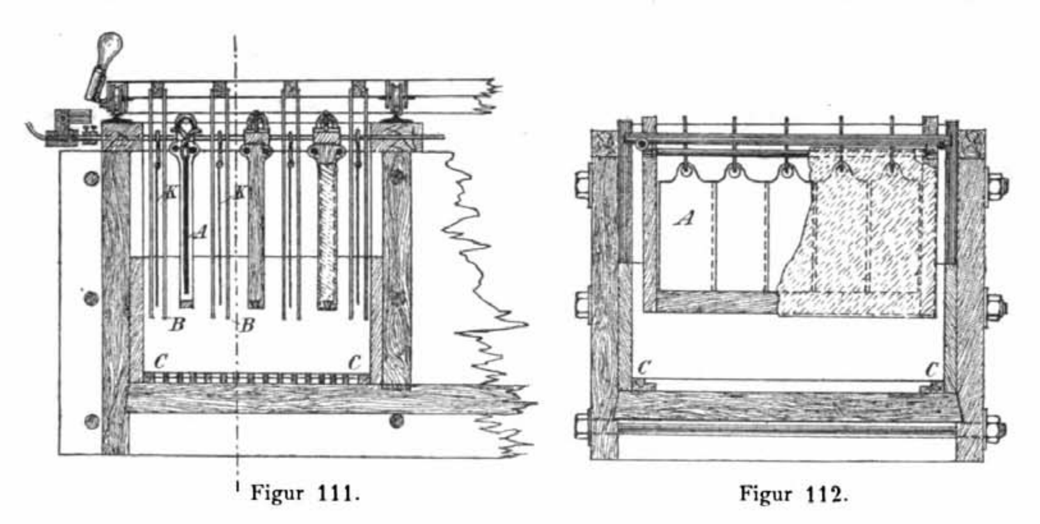
Der hier benutzte Apparat[2]) ist der folgende: Als Bad dient ein langer, innen geteerter Holzbottich, welcher durch eine Anzahl Querwände in einzelne Abtei-

[1]) Ein Mittel, auch aus salpetersaurer Lösung dichteres und fester haftendes Silber zu erhalten, besteht darin, daß dem Elektrolyten etwa 0,01% Gelatine (vgl. S. 394) zugefügt und die Stromdichte auf 0,0075 bis 0,0080 Amp./qcm herabgesetzt wird. (D. K. TUTTLE, Electroch. and Metallurg. Ind. **4**, 306 [1906]; R. L. WHITEHEAD, ebenda **6**, 409 [1908].) Da aber auch hier kein glatter, sondern ein verästelter, zum Hinüberwachsen nach der Anode immer noch stark neigender Silberniederschlag entsteht, und die Kathoden täglich abgestoßen werden müssen, bietet dieses Verfahren anscheinend keine großen Vorteile. Es ist in der Münze in Philadelphia für Anoden mit etwa 30% *Au* im Gebrauch.

[2]) Ueber einen anderen, ebenfalls von MOEBIUS für die elektrolytische Silberraffination konstruierten Apparat, welcher sich aber auf die Dauer im Gebrauch als zu kompliziert erwies, s. F. HABER, Z. Elektroch. **9**, 349 (1903) und L. ROSTOSKY, Z. Elektroch. **11**, 15 (1905).

lungen zerlegt wird. Diese bilden eine Reihe hintereinander geschalteter Bäder; die Stromzuführungen laufen in ähnlicher Anordnung wie es bei der Kupferraffinerie der Fall ist, auf den Längskanten der Bäder hin und tragen Querstangen, an denen abwechselnd Kathoden und Anoden aufgehängt werden. Figur 111 zeigt einen Längsschnitt durch einen Badteil, Figur 112 einen Querschnitt vor einer Anodenreihe. Die Kathoden *K* bestehen aus dünnen Feinsilberblechen, welche schwach eingeölt werden, damit das Abstreichen der Silberkristalle leicht vonstatten geht. Um dies zu bewirken, greifen über die Kathoden hölzerne Abstreicher *B*, etwa von der Gestalt von langarmigen Wäscheklammern, welche dauernd langsam hin und her bewegt werden. Die abgestreiften Silberkristalle fallen auf einen hölzernen Siebboden *C*, welcher täglich herausgenommen und entleert wird.

Zur Herstellung der Anoden dient das vom Treibherd, also von einem Oxydationsprozeß, herstammende Rohsilber. Da dieses dabei Sauerstoff aufnimmt

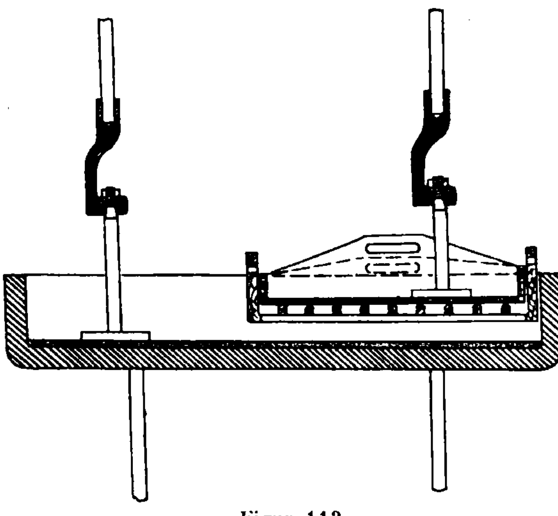


Figur 111. Figur 112.

und beim Erstarren unter Spratzen abgibt, also leicht Hohlräume in seinem Innern bekommt, so würden die ohne weiteres daraus hergestellten Anodenplatten ungleichförmig werden und starken Abfall bei ihrer Auflösung geben können. Man entfernt daher den Sauerstoff durch Zugabe kleiner Mengen von Aluminium oder granuliert zunächst das Rohsilber, um es für den Anodenguß nochmals in Graphittiegeln einzuschmelzen. Man stellt Platten von etwa 1 cm Dicke und ungefähr 95% Feingehalt her und umgibt diese, *A*, mit einem auf beiden Seiten mit Segeltuch überspannten Holzrahmen. In diesem sammelt sich der Anodenschlamm an und wird jedesmal beim Einsetzen neuer Anoden entfernt.

Als Elektrolyt dient eine 1,0 bis 1,7% *Ag* enthaltende Silbernitratlösung mit 1,0% freier Salpetersäure. Die Stromdichte an der Kathode beträgt etwa 0,025 Amp./qcm (250 Amp./qm), die Badspannung etwa 1,5 Volt. Im Laufe des Prozesses reichert sich Kupfer (nebst Blei und Wismut) in der Lösung an; seine Menge kann auf 4 bis 5% *Cu* im Elektrolyten ansteigen, ohne daß bei der genannten Stromdichte und bei lebhaftem Hin- und Hergang der Rührer (vgl. S. 290) mehr als einige Hundertel-Prozent Kupfer sich dem Feinsilber beigesellen. Durch zeitweisen Ersatz eines Teils des Elektrolyten durch reine Silberlösung hält man den Kupfergehalt des Elektrolyten in beschränkten Grenzen, z. B. 35 bis 40 g in 1 Liter, und sorgt dafür, daß der Silbergehalt nicht zu tief sinkt. Träte eine zu starke Verschiebung im Verhältnis $Ag^{\cdot}/Cu^{\cdot\cdot}$ im Elektrolyten ein, so müßte man mit der Stromdichte herabgehen, um dauernd hochreines Silber auf der Kathode zu erhalten.

Ist der Elektrolyt anfangs eine einprozentige Silberlösung, so müßte, da eine dem an der Anode sich lösenden Kupfer äquivalente Silbermenge an der Kathode die Lösung verläßt, schon bei einem Kupfergehalt von $\frac{31,8}{107,9}$% der Elektrolyt silberfrei sein, wenn die kathodische Silberabscheidung mit theoretischer Stromausbeute verliefe. Da nun tatsächlich das Kupfer ohne allzustarke Verminderung des Silbergehaltes der Lösung in ihr sich anreichert, müssen kleine Stromverluste an der Kathode eintreten, welche etwa gleich dem zur anodischen Kupferauflösung dienenden Stromanteile sind. Diese dürften jedenfalls durch eine gelinde Reduktion der zugeführten Salpetersäure bedingt sein. Damit würde sich die Angabe erklären, daß man bei stärkerer Ueberhandnahme des Kupfers im Elektrolyten diesem etwas Salpetersäure hinzuzufügen hat, welche an sich wohl keinen Einfluß auf den etwaigen Uebergang von Kupfer in den Kathodenniederschlag ausüben kann.



Figur 113.

Konstruktiv etwas abweichend eingerichtet ist die an mehreren Stellen in den Vereinigten Staaten in Betrieb befindliche Balbach-Thum-Zelle (Fig. 113)[1]. Sie besteht aus einem flachen, quadratischen Steingut- oder Steinzeugkasten, auf dessen Boden die aus dicht zusammengefügten Acheson-Graphitplatten hergestellte Kathode ruht. Nur über deren einer Seite befinden sich drei parallel geschaltete Anodenzellen, während die andere Seite der Kathode großenteils außer dem Bereich der Stromlinien bleibt. Die Anodenzellen sind flache, unten offene Holzgefäße, die an ihrem Boden mit einem aus Gewebe bestehenden Diaphragma überspannt sind. In ihnen sind, in einen Holzrahmen eingespannt und auf einem Rost von Holzstäben ruhend, die aus dünnen Platten bestehenden Anoden wagerecht angeordnet. Der Anodenschlamm fällt auf das Diaphragma; an der Kathode scheidet sich das Silber gegenüber der Anode ab und muß häufig dort entfernt und nach den freiliegenden Teilen der Kathode geschabt werden, um hier aus dem Bade genommen zu werden. Dadurch wird zugleich eine zeitweilige, kräftige Durchmischung des Elektrolyten bewirkt, für welche im übrigen die Anordnung der Elektrolyten selbst sorgt (vgl. S. 290), indem von der Anode silberreichere Lösung herabsinkt und von der Kathode entsilberter Elektrolyt aufsteigt. Die Stromdichte an der Anode beträgt 0,045 bis 0,055 Amp./qcm (450 bis 550 Amp./qm). Da auch hier der Elektrolyt nur verdünnt, wenn auch etwas silberreicher als beim Möbius-Verfahren (3,5 bis 4% *Ag* neben 1 bis 2% HNO_3) angewandt wird, zugleich auch die Elektrodenentfernung größer ist als bei diesem, hat die Badspannung den hohen Betrag von 3,2 bis 3,8 Volt. Zur Aufrechterhaltung eines bei der herrschenden hohen Stromdichte die Gewinnung reinen Silbers gewährleistenden Verhältnisses $Ag^{\cdot} / Cu^{\cdot\cdot}$, werden von Zeit zu Zeit bestimmte Teile des Elektrolyten abgezogen und durch reine Lösung ersetzt. Der hohe Energieaufwand der Balbach-Thum-Zelle gestattet zusammen mit der Benutzung dünner Anodenplatten eine beschleunigte Gewinnung von deren Goldgehalt, also eine

[1]) F. D. Easterbrooks, Electroch. and Metallurg. Ind. **3**, 374 (1905); **6**, 277 (1908); R. L. Whitehead, ebenda **6**, 355 u. 408 (1908).

Verminderung des durch dessen zu langes Verbleiben im Bade eintretenden Zinsverlustes. Es ist daher für die Aufarbeitung goldreicher Gekrätze, bis zu 30 bis 35% *Au*, vorteilhaft und wird dafür auch benutzt, während das Möbius-Verfahren bei goldarmem Silber sicherlich das zweckmäßigere ist[1]).

Der Anodenschlamm der Silberraffination enthält neben unvermeidlichen Silberresten wesentlich Gold und die Platinmetalle. Die ersteren entfernt man durch Kochen mit Salpetersäure, verarbeitet die dabei erhaltene Lösung auf Silbernitrat, schmilzt den Rückstand und gießt ihn zu Anoden für die elektrolytische Goldraffination.

d) Gold.

Die elektrolytische Raffination des bei den vorbesprochenen Prozessen verbleibenden sowie des auf anderen Wegen gewonnenen Rohgoldes machte sich ursprünglich nicht in der Weise bezahlt, daß, wie bei der Raffination des Kupfers und Silbers, kostbarere Bestandteile im Anodenschlamm gewonnen werden. Denn das Gold war früher unter den hier in Betracht kommenden Metallen das teuerste. Es wird aber wesentlich nach seinem „Feingehalt", d. h. seinem Gehalt an reinem Golde, bezahlt, und seine Verunreinigungen erscheinen dabei wertlos. Da sie jedoch zumeist aus recht wertvollem Material, aus Silber sowie aus Platin und den ihm ähnlichen Metallen, bestehen, so macht die Goldraffination sich auch dann durch die Gewinnung dieser Edelmetalle bezahlt, wenn diese billiger sind als Gold. Die starke Steigerung des Preises der Platinmetalle in den letzten Jahren hat aber die Sachlage noch weiter zugunsten der Goldraffination verschoben, da jetzt auch bei ihr Metalle gewonnen werden, welche noch wertvoller sind als das reine Hauptmetall. Mit Rücksicht auf den hohen Preis des Goldes muß, um den Betrieb möglichst lohnend zu machen, der Zinsverlust durch das Verweilen des Goldes in den Bädern tunlichst vermindert, d. h. es muß mit großer Schnelligkeit, also hoher Stromdichte, gearbeitet werden und mit möglichst geringem Goldgehalt des Elektrolyten.

Der Prozeß, dessen wissenschaftliche und technische Durcharbeitung von E. Wohlwill herrührt[2]), und der in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt, den Sächsischen Hüttenwerken in Halsbrücke und in den amerikanischen Münzen in Philadelphia, Denver und San Francisco betrieben wird, besteht darin, daß Rohgoldplatten in salzsaurer und heißer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure anodisch gelöst werden und das Gold auf Feinblechkathoden in kompakter Form niedergeschlagen wird. Das Gold, welches zumal bei niederer Temperatur aus Chloridlösungen leicht als lockeres Pulver vom Strome abgeschieden wird, wird um so dichter und fester, je höher der Goldgehalt des Elektrolyten und die Temperatur bei gegebener Stromdichte sind, und je höher diese, um so mehr müssen jene beiden gesteigert werden, um einen festen Kathodenniederschlag zu erzielen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Gehalt von 30 g Gold im Liter bei 0,1 Amp./qcm (1000 Amp./qm) und etwa 70° für Erzielung eines guten Kathodenniederschlages ausreichend ist.

Sehr verwickelt liegen die Verhältnisse an einer Goldanode, und zwar nach zwei Richtungen: einerseits bezüglich der Möglichkeit des Auftretens des passiven Zustandes an ihr, wodurch sie unlöslich oder nur teilweise löslich wird, und freies Chlor an ihr auftritt, andererseits im Hinblick auf die Wertigkeit, mit der das Gold, wenn es aktiv bleibt, sich anodisch löst.

---

[1]) Ein anderes Verfahren, dessen Einzelheiten aber noch nicht bekannt gegeben sind, ist auf den Staatl. Sächs. Hüttenwerken in Halsbrücke bei Freiberg in Betrieb.

[2]) Z. Elektroch. **4**, 379, 402, 421 (1898); vgl. K. Tuttle, Electroch. Ind. **1**, 157 (1903); R. L. Whitehead, Electroch. and Metallurg. Ind. **6**, 355 (1908).

Daß aus einer Lösung von Goldchlorid, $AuCl_3$, die in Wirklichkeit die Säure H_2AuCl_3O enthält, sowie auch aus einer solchen von Goldchlorwasserstoffsäure, $HAuCl_4$, an einer Goldanode zumal bei gesteigerter Stromdichte Sauerstoff entladen werden und die Anode passiv machen kann, haben wir oben (S. 428 und 436) schon erörtert. Da man die Mitentladung des Sauerstoffs, wie auch schon begründet wurde, durch Zusatz von Salzsäure zum Elektrolyten unterdrücken kann, vermag man durch ihn auch die Goldanode im aktiven Zustande zu erhalten, zumal wenn man das stets dem Eintritt der Passivität entgegenwirkende Mittel der Temperatursteigerung zu Hilfe nimmt.

Da aber andererseits die Steigerung der Stromdichte das Passivwerden begünstigt, so gibt es für jeden Salzsäuregehalt und jede Temperatur des Bades eine Grenze der Stromdichte, oberhalb deren an der Anode freies Chlor entweicht. Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei einem Salzsäuregehalt von etwa 3% und bei 70° in bewegtem Elektrolyten Stromdichten von 0,1 bis 0,3 Amp./qcm zulässig sind, ohne daß Chlorentwicklung eintritt. Man kann also unter solchen Bedingungen die Elektrolyse bei 1000 Amp./qm beginnen, ohne befürchten zu müssen, daß mit allmählichem Verbrauch der Anoden, also bei Verminderung ihrer Größe und dadurch bewirkter Steigerung der anodischen Stromdichte, an ihnen Chlor frei wird.

Bezüglich der Wertigkeit, mit welcher Gold anodisch sich löst, verhält sich dieses Metall, wie schon oben (S. 411) hervorgehoben, ganz analog dem Kupfer. Aus dem Umstande, daß Gold in reiner Goldchlorwasserstoffsäure sich zu Aurochlorid löst, und andererseits eine salzsaure Lösung von Aurochlorid unter Goldabscheidung Aurichlorid bilden kann, ergibt sich, daß in einer mit Gold in Berührung befindlichen salzsauren Goldlösung das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ besteht. Ueber eine genauere Kenntnis dieses Gleichgewichtes, wie wir sie für das entsprechende Gleichgewicht zwischen Kupfer und Kupfersulfatlösungen haben, verfügen wir zwar zurzeit noch kaum; doch wissen wir, daß in ihm das dreiwertige Gold erheblich das einwertige überwiegt, und mit steigender Temperatur die Konzentration des Aurochlorids sehr erheblich ansteigt[1]). Dann ist auch hier, analog wie bei Kupfer in Kupfersulfat, das Potential $Au / Au^{\cdot\cdot\cdot}$ negativer als das Potential $Au / Au^{\cdot}$, gleiche Konzentration der beiden Ionenarten vorausgesetzt. An einer in eine Aurilösung tauchenden Kathode wird daher der Strom zunächst so lange $Au^{\cdot}$ durch Reduktion von $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ bilden, bis das der an der Kathode herrschenden $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration entsprechende Gleichgewicht erreicht ist, und dann werden $Au^{\cdot}$ und $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ in diesem Mengenverhältnis gefällt bzw. die ersteren immer neu gebildet werden, so daß die Menge des an der Kathode niedergeschlagenen Goldes dieselbe ist, als würden hier nur $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ entladen (d. h. 2,450 g Gold für 1 Amp./Std.). An der Anode aber, deren Potential bei höherer Stromdichte, zumal infolge des nicht völligen Verschwindens der der Goldauflösung sich widersetzenden Reaktionswiderstände, verhältnismäßig stark positiv ist, wird mehr $Au^{\cdot}$ in die Lösung gehen, als mit dem $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Gehalt des Gesamtelektrolyten im Gleichgewicht sein kann. Kann nun die so anodisch entstandene Lösung, ohne daß in ihr das Gleichgewicht sich von selbst einstellt, an die Kathode gelangen, so wird hier der Strom durch Entladung von $Au^{\cdot}$ das Gleichgewicht wieder herstellen, d. h. er wird mehr Gold niederschlagen, als er aus einer im Gleichgewicht befindlichen salzsauren Goldlösung fällen würde. Beim Kupfer waren es die Schnelligkeit, mit welcher eine mit Cuprosulfat übersättigte Lösung sich ins Gleichgewicht einstellt, sowie die Oxydation des Cuprosulfats durch den Luftsauerstoff, welche ein erhebliches Uebergreifen der anodischen Nebenvorgänge in die Kathodenerscheinungen verhinderten. Da das Goldchlorür luftbeständig ist, so fällt hier

[1]) M. Hanriot und F. Raoult, Compt. rend. **155**, 1085 (1912).

die letztere Wirkung fort, und es wird dadurch auch eine Anreicherung des Goldchloridgehaltes im Elektrolyten auf Kosten von Salzsäure vermieden. Die freiwillige Goldabscheidung aus einer an Goldchlorür überreichen Lösung erleidet aber allem Anschein nach leicht starke Verzögerungen. WOHLWILL fand, daß eine von der Anode her reichlich mit Goldchlorür versehene Goldchloridlösung auf einem in sie eintauchenden stromlosen Goldblech einen erheblichen Goldniederschlag verursachte. Hier also löste das Goldblech einen in der Lösung herrschenden metastabilen Zustand aus . Da dieser also stets mehr oder weniger beständig ist, so erfolgt die Umlagerung: $3\,Au^{\cdot} \rightarrow Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ hier nicht allein dicht an der Anode, wie beim Kupfer, sondern durch die ganze Flüssigkeit, und reichliche Mengen von $Au^{\cdot}$ gelangen an die Kathode. Die auf dem Wege von der Anode zur Kathode sich abscheidenden Goldmengen gehen für den Kathodenvorgang verloren und vereinigen sich am Boden des Bades mit dem Anodenschlamm. Das an der Kathode niedergeschlagene Gold zeigt ein um so höher scheinendes Aequivalentgewicht, je mehr $Au^{\cdot}$ über die im Gleichgewicht herrschende Konzentration hinaus in der Lösung geblieben ist. Da nun das an der Anode gemäß deren Potential sich einstellende Gleichgewicht von der $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration der Lösung bedingt ist, indem nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{(c_{Au^{\cdot}})^3}{c_{Au^{\cdot\cdot\cdot}}}$ für eine bestimmte Temperatur konstant sein muß, die $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration aber in den Gleichgewichten $HAuCl_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + AuCl_4'$ und $AuCl_4' \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,Cl'$ von der Konzentration der $H^{\cdot}$ und der Cl', also der freien Salzsäure abhängt, und da ferner das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ sowohl selbst als auch seiner Einstellungsgeschwindigkeit nach von der Temperatur beeinflußt ist, so folgt, daß das Gold unter wechselnden Bedingungen mit recht verschiedenen Aequivalentgewichten an der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen werden kann.

Nach der Theorie muß, je positiver das Anodenpotential, also je höher die Stromdicht ist, um so mehr $Au^{\cdot}$ dicht an der Anode im Elektrolyten entstehen. Hiermit im scheinbaren Widerspruch steht es, wenn WOHLWILL fand, daß gerade bei hoher Stromdichte auf eine gegebene Strommenge am wenigsten Gold anodisch gelöst und kathodisch niedergeschlagen wird und auch am wenigsten Goldpulver sich sekundär aus der Lösung abscheidet. Es ergab sich z. B. für eine 30 g Au und 50 bzw. etwas mehr ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 im Liter enthaltende, 65 bis 70° heiße Lösung

für die Stromdichte	Kathodenzunahme	Anodenabnahme
	für 1 Amp./Std.	
0,15 Amp./qcm	2,48 g	2,57 g
0,074 „	2,49 bis 2,56 g	2,77 bis 2,84 g
0,06 „	2,64 bis 2,90 g	3,1 bis 3,26 g.

Es folgt aber aus diesem Tatbestande nur, daß bei hoher Stromdichte weniger $Au^{\cdot}$ von der Anode fort in die Lösung gelangen als bei niederer. Diese verwickelten, denjenigen bei der Kupfersulfatelektrolyse ganz entsprechenden, Verhältnisse sind wohl auch hier dadurch hervorgerufen, daß metastabile Zustände um so schneller in das Gleichgewicht sich einstellen, je weiter sie von diesem entfernt sind, daß also gerade bei hoher Stromdichte die unmittelbar an der Anode entstandene, sehr $Au^{\cdot}$-reiche Lösung besonders nahe an der Anode sich von selbst erheblich entgolden muß. Das dicht auf der Anode abgeschiedene Gold kann dann mit anderem Golde wieder in Lösung gehen. Hiermit im Einklange steht es, daß an ganz glatter Anode, von welcher die zunächst entstandene goldreiche Lösung besonders schnell in den übrigen Elektrolyten ge-

langen kann, mehr *Au*˙ in die Lösung übertritt, als unter sonst gleichen Umständen an bereits angefressener, rauher Anode.

Als Verunreinigungen der Rohgold-Anode[1]) kommen Silber, Blei, Platin, Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium in Betracht. Das erstere geht dabei in Chlorid über und muß für regelmäßigen Verlauf der anodischen Vorgänge von der Anode ab und in den Schlamm fallen. Solange der Silbergehalt des Rohgoldes 6 % nicht übersteigt, geschieht dies ohne weiteres. An den oft vorkommenden, silberreicheren Goldanoden, z. B. mit 10 bis 12 % *Ag*, bleibt das Chlorsilber aber haften. Die durch solche Deckschichten sehr gesteigerte Stromdichte macht dann die Anoden passiv und führt zur Chlorentwicklung. Dem konnte man lange nur vorbeugen durch erhebliche Verminderung der Stromdichte und häufiges Abkratzen der Anoden; z. B. bei 10 % *Ag* in der Anode durfte man höchstens 750 Amp./qm aufwenden und mußte zugleich die Anoden alle ¾ Stunden reinigen. Den hierdurch bewirkten Aufwand an Zeit, Zinsen und Arbeitslohn zu vermeiden, ist der Norddeutschen Affinerie dadurch gelungen[2]), daß sie hinter die Gleichstromdynamomaschine eine Wechselstrommaschine der üblichen Periodenzahl (50 Wechsel in 1 Sekunde) schaltet, welche die gleiche oder eine höhere effektive Stromstärke liefert als die Gleichstromstärke. Auf diese Weise durchfließt ein asymmetrischer Wechselstrom die Bäder, dessen Stärke nicht wie die des gewöhnlichen Wechselstromes um den Nullwert, sondern um den Wert der Gleichstromstärke schwankt. Die hierdurch in jeder Periode des Wechselstromes der Goldanode erteilte, geringe kathodische Polarisierung läßt auch größere Mengen Chlorsilber an der Anode nicht festhaften, sondern in den Schlamm fallen. Hier wirkt also der Wechselstrom der mechanischen Passivität entgegen. Wie wir aber schon wissen (S. 427), tut er Gleiches mit der chemischen Passivität. Es können deshalb die zur Verhinderung zu hoher anodischer Polarisierung sonst hier getroffenen Maßnahmen herabgesetzt werden: z. B. bei 0,1 Amp./qcm oder weniger und für 60 bis 70° die *HCl*-Konzentration auf 0,7 bis 0,8 %, bzw. es kann jetzt in 3 % *HCl* enthaltender Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet werden. Da beides die Badspannung erhöhen würde, so sind freilich diese Möglichkeiten nur theoretisch interessant. Von technischer Bedeutung aber ist es, daß die verminderte anodische Polarisation darin zum Ausdruck kommt, daß die an der Anode auftretende, bzw. von ihr in den Elektrolyten gelangende *Au*˙-Konzentration sehr herabgesetzt ist, und die bei bloßem Gleichstrom in der Lösung dauernd vor sich gehende Goldabscheidung bei Mitanwendung von Wechselstrom so gut wie ganz ausbleibt.

Das Blei der Anode geht als Chlorid in Lösung und wird durch zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure als Sulfat ausgefällt. Auch Platin und Palladium gehen mit dem Golde in Lösung, während die anderen Platinbegleiter im Anodenschlamm verbleiben; das Platin braucht, um in Lösung zu gehen, Anodenpotentiale in der Nähe von + 0,95 Volt[3]), während das Gold ein um etwa 0,3 Volt edleres Potential dazu verlangt. Demgemäß reichert sich das Platin und mit ihm das Palladium, das dabei freilich an Menge stark zurücktritt, im Elektrolyten allmählich an, während dieser an Goldgehalt verarmt. Hält man letzteren durch öfteres Nachtragen reiner Goldchlorwasserstoffsäure konstant, so kann das Platin auf das Doppelte des Goldgewichtes, also auf 50 bis 60 g in 1 Liter, das Palladium aber nur bis zu 5 g im Liter angereichert werden, ohne daß diese Metalle in das kathodische Gold mit übergehen. Bei solcher Konzentration wird der Elektrolyt abgezogen und auf Platin bzw. auch auf Palladium verarbeitet, indem zunächst das Gold durch Einleiten von schwefliger Säure, alsdann das Platin durch Fällen mit Salmiak als Platinsalmiak abgeschieden wird. Dem eingedampften Filtrat

[1]) D. R. P. 90276 u. 90511 (1896). S. a. Z. Elektroch. **3**, 316 (1897).
[2]) D. R. P. 207555 (1908); Metallurg. and Chem. Engin. **8**, 82 (1910).
[3]) A. Nobis, Dissert. Dresden 1909, S. 36 ff.

wird das Palladiumchlorür durch Ammoniak entzogen, und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure als Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$ gefällt.

Die Ausführung der Goldraffination geschieht auf nur kleinem Raume. Als Bäder dienen je nach der zu raffinierenden Goldmenge 10 bis 30 Liter fassende Porzellangefäße, welche in kupferne, durch Gas oder Dampf heizbare Wasserbäder eingebaut sind. Jedes dieser hintereinander geschalteten Bäder enthält mehrere unter sich parallel geschaltete Kathoden- und Anodenreihen. Die Stromzuführung geschieht, um die unter dem Einfluß auch schwach chlorhaltiger Dämpfe entstehenden, lästigen Auswitterungen von Kupfersalzen auf kupfernen Leitungen zu vermeiden, mittels silberner, mit einem dünnen und glatten Überzug von Chlorsilber sich umkleidender Leitungen, an denen als Anoden eine Anzahl etwa 5 × 12 qcm große, 4 bis 5 mm starke Platten aus Rohgold und dünne Feingoldbleche von etwa gleicher Oberfläche als Kathoden frei eingehängt werden. Der Elektrolyt ist der nach den oben erörterten Erfahrungen gewonnene, d. h. eine etwa 3 % freie Salzsäure enthaltende Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure mit 30 bis 40 g Gold im Liter. Man arbeitet bei 60 bis 70° und bei einem Silbergehalt der Anoden bis 10 % mit einer Gleichstromdichte von etwa 1250 Amp./qm, wozu eine Gleichstromspannung von 1,0 bis 1,1 Volt für ein Bad erforderlich ist. Der Wechselstrom soll mindestens gleich oder um 10 % stärker sein. Da nach den Gesetzen der Elektrotechnik die effektive Gesamtstromstärke i_s der beiden sich überlagernden Ströme, des Gleichstromes i_g und des Wechselstromes i_w, nach $i_s = \sqrt{i_g^2 + i_w^2}$ sich ergibt, so würde die Gesamtstromdichte, aus welcher sich die für die Wickelung beider Maschinen maßgebende Stromstärke ergibt, etwa 1860 Amp./qm betragen; die Spannung des Wechselstromes für ein Bad beträgt dann 0,75 Volt und die Gesamtbadspannung $e_s = \sqrt{e_g^2 + e_w^2} = 1{,}4$ Volt. Die Bewegung des Elektrolyten geschieht mittels mehrerer, durch einen Elektromotor angetriebenen gläsernen Rührer oder durch Lufteinblasen. Zweckmäßiger ist es einerseits für das Fernhalten des Anodenschlammes von den Kathoden andererseits für eine bessere Aufrechterhaltung der Elektrolytzusammensetzung, daß man den Elektrolyten in regelmäßigem, langsamem, für jedes einzelne Bad besonders geregeltem Strome fließen läßt, und ihn in einem Sammelgefäß auffängt und von hier in ein Verteilungsgefäß pumpt. Dazu dient eine aus Porzellan gefertigte Kolbenpumpe. Indem man in Zwischenräumen, die vom Grade der Unreinheit der Anoden abhängen, einen Teil der im Sammelgefäß auftretenden Lösung durch frische Goldlösung ersetzt, hält man die Zusammensetzung des Elektrolyten tunlichst konstant.

Der Anodenschlamm, also Chlorsilber, Bleisulfat, Rhodium, Iridium, Ruthenium und das aus dem Goldchlorür sich abscheidende oder aus Anodenresten stammende Gold, dessen Menge jetzt nur 1 % des gelösten Anodengoldes beträgt, vor Einführung des unsymmetrischen Wechselstromes aber 10 % von ihm ausmachte, fallen durch einen Siebboden auf den Grund der Bäder und sammeln sich hier an, bis sie entfernt und ihrerseits verarbeitet werden. Dazu führt man das Bleisulfat zunächst mittels Alkalikarbonat in Bleikarbonat über, zieht dieses mit Salpetersäure aus und erhitzt den Rückstand so weit, daß man das geschmolzene Chlorsilber von den Edelmetallen abgießen kann. Diese werden dann mit verdünntem Königswasser ausgezogen und die Platinmetalle als Rückstand gewonnen.

Das an der Kathode erhaltene Feingold hat, je nach dem Silbergehalt der Anoden, einen Feingehalt von $^{998}/_{1000}$ bis $^{1000}/_{1000}$.

Die Goldgewinnung mit unlöslichen Anoden wird im kleineren Maßstabe betrieben bei der Abscheidung der geringen, meist nicht mehr als 0,1 % betragenden, im Platinerz vorhandenen Goldmengen, deren vollständige Gewinnung auf anderem Wege nicht tunlich ist. Der erste, auch das meiste Platin

enthaltende, mittels Königswasser gewonnene Auszug des Erzes wird mit kleiner Stromdichte mehrere Tage zwischen Platinelektroden elektrolysiert, wobei sich sein Goldgehalt als braunes, leicht entfernbares Pulver vollständig auf den Kathoden niederschlägt.

Eine wichtige Anwendung hat die Elektrolyse auch für die Entgoldung der Goldcyanidlaugen[1]) viele Jahre hindurch gefunden, welche bei der Extraktion des Goldes aus den in Südafrika, Westaustralien und Nordamerika in großen Mengen, aber mit meist sehr geringem Goldgehalt (z. B. 10 bis 20 g *Au* in 1 Tonne Erz), vorkommenden Erzen erhalten werden. Bei ihrer Aufarbeitung[2]) werden diese in mäßig fein gepochtem Zustande durch Wasser zunächst über eine stark amalgamierte, ein wenig schräg liegende Kupferplatte hinweggeführt, welche die größeren Goldflitterchen durch Bildung von Goldamalgam zurückhält. Das Erz wird nun auf das feinste gemahlen und alsdann mit einer ganz verdünnten, 0,1—0,05 % *KCN* enthaltenden Cyankalilösung lebhaft verrührt und dadurch seines Goldgehaltes weitgehend in kaum einem Tage beraubt. Die verdünnten Kaliumgoldcyanidlösungen werden durch Vakuumfilter oder Saugfilter vom Erzschlamm getrennt.

Der bei der Wechselwirkung von Gold und Cyankali sich abspielende Vorgang ist von G. Bodlaender[3]) klargestellt, welcher nachwies, daß hierbei der Luftsauerstoff eine ausschlaggebende Rolle spielt:

$$2\,Au + 4\,K^{\cdot} + 4\,CN' + 2\,OH' + 2\,H^{\cdot} + O_2 \rightarrow 2\,Au(CN)'_2 + 4\,K^{\cdot} + 2\,OH' + H_2O_2,$$

und dabei, wie so oft bei der Oxydation von Metallen in Gegenwart von Wasser, zunächst Wasserstoffperoxyd erzeugt. Dieses hilft seinerseits, weiteres Gold aufzulösen:

$$2\,Au + 4\,K^{\cdot} + 4\,CN' + H_2O_2 \rightarrow 2\,Au(CN)'_2 + 4\,K^{\cdot} + 2\,OH'.$$

Indem also das Gold als Kaliumgoldcyanür in Lösung geht, wird die Flüssigkeit entsprechend alkalisch. Die Geschwindigkeit der Cyanidlaugerei hängt von der Gegenwart genügender Sauerstoffmengen ab; es ist also, wie es durch das lebhafte Rühren der Fall ist, während der Extraktion für gutes Durchlüften des Erzes und der Lösung zu sorgen; bei gewissen tellurhaltigen, australischen Erzen hat es sich als sehr wirksam erwiesen, der Lösung etwas Bromcyan zuzufügen.[4]) Eine möglichste Beschleunigung des Lösungsprozesses ist noch deshalb wichtig, weil der in den Erzen nie fehlende Pyrit langsam vom Luftsauerstoff auch zu Ferrisulfat oxydiert wird, und dieses unter Erzeugung von Berliner Blau zu Cyanverlusten Anlaß gibt.

Daß aus so hochverdünnten Kaliumgoldcyanidlösungen mit z. B. 8—10 g *Au* in 1 cbm in sehr wirksamer Weise der Goldgehalt mit Hilfe der Elektrolyse niedergeschlagen werden kann, hat die Firma Siemens & Halske festgestellt und ein darauf begründetes Verfahren 1893 in den Golddistrikten von Transvaal eingeführt. Man arbeitete dabei mit nur sehr kleiner Stromdichte, 3 bis $5 \cdot 10^{-5}$ Amp./qcm (0,3 bis 0,5 Amp./qm). Der Grund liegt darin, daß man nur

---

[1]) S. a. M. von Uslar und G. Erlwein, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung, Halle bei W. Knapp.

[2]) Vgl. Z. Elektroch. 7, 191 (1900); Butters, Elektrochem. Ind. 2, 53; E. M. Hamilton, ebenda 2, 131; A. Dixon und M. Torrente, ebenda 2, 215 (1904); D. Lay, Metallurgie 4, 500 (1907). Ueber Verarbeitung kupferhaltiger Cyanidlaugen s. Ch. P. Richmond, Metallurgie 4, 502 (1907). Vgl. auch die Literaturübersicht bei E. F. Kern, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 24, 241 (1913).

[3]) Z. angew. Ch. 1896, 583.

[4]) Ein etwas anderes Auslaugeverfahren hat J. C. Clancy, Metallurgie 8, 186 (1911) angewandt; es besteht darin, daß der Cyanidlösung ein Sulfocyanid und Calciumcyanamid nebst einem Jodid oder Bromid zugefügt und während der Auslaugung die Lösung elektrolysiert wird; dabei ergänzen das Sulfocyanid und Cyanamidsalz das verbrauchte Cyanid. Das Verfahren hat sich aber nicht als vorteilhaft erwiesen (E. F. Kern, a. a. O.).

so hinreichend dichte Goldniederschläge gewinnt, und daß dabei in der Zeiteinheit wohl verhältnismäßig das meiste Gold abgeschieden wird. Die Stromausbeute ist nämlich auch bei diesen kleinen Stromdichten sehr gering, sinkt aber mit zunehmender Stromdichte noch sehr erheblich, so daß deren Steigerung keine Verbesserung, sondern unter Umständen sogar eine Verminderung der in der Zeiteinheit ausgebrachten Goldmenge, des für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses besonders bestimmenden Faktors, hervorruft. Nach den Untersuchungen von B. NEUMANN[1]) wird das Gold aus einer 10 g *Au* in 1 Tonne enthaltenden 0,05 prozentigen *KCN*-Lösung abgeschieden

bei D_K = 0,25 Amp./qm mit 7,6 % Stromausbeute
0,5 „ „ 3,8 % „
2,4 „ „ 0,4 % „

während bei einem Gehalt von 3 g *Au* in 1 Tonne und bei 0,25 Amp./qm. die Stromausbeute 3,1 % beträgt. Im Dauerbetrieb bei stetig sinkendem Goldgehalte dürfte die mittlere Stromausbeute erheblich unter 1 % liegen; die Stromausnutzung ist also eine sehr geringfügige. Immerhin führt sie zu einer weitgehenden Entgoldung der Lösungen; die verbleibenden Goldmengen brauchen aber nicht verloren zu gehen, da die Lösung nach Ersatz des verbrauchten Cyankalis zur Erzlaugerei zurückkehren kann. Die freilich nie ausbleibenden Cyanverluste[2]) durch Entstehung unlöslicher Cyanide und durch anodische Oxydation des Cyankalis können durch einen geringen Alkaligehalt der Lösung vermindert werden, der dabei das Passivwerden der Eisenanoden begünstigt.

Die Elektrolysiergefäße bestanden aus langen, rechteckigen Trögen aus Eisen, welche durch doppelte Zwischenwände in eine Anzahl Abteilungen zerlegt waren. Von den Doppelzwischenwänden stand die eine auf dem Boden des Troges und reichte nur bis unter das Niveau der Lauge, die andere überragte dieses, endete aber über dem Badboden. Der Elektrolyt wurde in die erste Abteilung so eingeführt, daß er von unten in ihr aufstieg. Er floß dann über die erste Scheidewand nach unten und stieg unter der zweiten im nächsten Abteil wieder empor und durchströmte so auf- und absteigend in 24 Stunden das ganze Bad. Auf den Rändern der aus den Bädern herausragenden Zwischenwände lagen, parallel zur Längsachse des Bades, die die Elektroden tragenden Stromzuführungen; in jedem Bade waren alle Kathoden und Anoden unter sich parallel geschaltet, die Badspannung betrug 1,75 bis 2,0 Volt. Als Kathoden hingen in großer Zahl dünne Bleibleche im Bade, als Anoden dienten in den Anlagen von SIEMENS & HALSKE Eisenbleche, welche infolge der Bildung von Berliner Blau einer langsamen Zerstörung anheimfielen; Anoden aus Acheson-Graphit und auch solche aus Bleisuperoxyd haben sich weniger bewährt, da sie von den Cyanidlösungen angegriffen werden und die Bäder verunreinigen. Alle Monate wurden die Kathoden, auf denen das Gold sich fest abschied, aus dem Bade entfernt und durch neue ersetzt. Für das Festhaften des Goldes an den Kathoden ist es unerläßlich, daß keinerlei suspendierte Stoffe im Elektrolyten sich befanden, da, wenn solche vorhanden, stets Teile von ihnen auf der Kathode sich niederschlagen und lockere Goldabscheidung veranlassen. Von diesen Bädern befanden sich hintereinandergeschaltet so viele, daß sie zusammen die Tagesproduktion an Cyanidlauge aufnehmen konnten, und zwar so, daß jedes Bad für sich frische Lösung erhielt und die entgoldete an Sammelbassins abgab.

Die mit Gold bedeckten Kathoden wurden eingeschmolzen und einem Treibprozeß unterworfen, wobei ein aus 85 bis 90 % Gold, im übrigen aus Silber nebst kleinen Mengen Blei bestehendes Rohgold gewonnen ward, welches zur

---

[1]) Z. Elektroch. **12**, 569 (1906).
[2]) E. F. KERN, a. a. O.; G. H. CLEVENGER and M. L. HALL, Trans. Amer. Electroch. Soc. **24**, 271 (1913).

Raffination ging, während aus der erhaltenen Bleiglätte das Blei für die Kathoden zurückgewonnen wurde.[1])

Außer der Elektrolyse besteht noch ein anderes Verfahren zur Entgoldung der Kaliumgoldcyanidlösungen; es rührt her von Mc. ARTHUR und W. und WM. FORREST, welche die Cyanidlaugerei in die Praxis eingeführt haben, und besteht in der Goldfällung durch Zinkspäne: $Zn + 2\,K\,AuCy_2 \rightarrow 2\,Au + K_2ZnCy_4$. Während dieses Verfahren anfangs dadurch der Elektrolyse unterlegen war, daß es zur Entgoldung sehr verdünnter Lösungen nicht ausreichte, wohl weil das Zink darin durch Ueberzüge von unlöslichen Zinkverbindungen eher bedeckt wurde, als es die Goldfällung hervorrief, und daß aus etwas stärkeren Lösungen dabei ein sehr zinkhaltiges Gold gewonnen wurde, hat man neuerdings durch Zugabe von etwas Bleiacetat zur Lösung diese Schwierigkeiten beseitigt. Es schlägt sich dabei Blei auf dem Zink nieder, und auf jenem das Gold, während das Zink leichter und vollständiger in Lösung geht. So werden auch sehr verdünnte Kaliumgoldcyanidlösungen weitgehend unter Abscheidung eines ziemlich reinen Goldschlammes entgoldet. Dieser Prozeß, der als Reduktionsprozeß im Gegensatz zur Cyanidlaugerei durch gelösten Sauerstoff schädlich beeinflußt wird, indem dieser einen zu großen Zinkverbrauch und Cyanidverlust bedingt, hat neuerdings noch eine weitere Verbesserung dadurch erfahren, daß man ihn unter stark vermindertem Drucke ausführt, wodurch der gelöste Luftsauerstoff aus der Lösung entfernt wird.[2]) Da schon in ihrer ursprünglichen Gestalt die Zinkfällung, namentlich in Nordamerika, vielfach anstatt der Elektrolyse benutzt wurde, so hat sie in der verbesserten Ausführung die Elektrolyse bei der Entgoldung der Kaliumgoldcyanidlösungen verdrängt, zumal die bei dieser unvermeidbaren Cyanverluste bei der rein chemischen Goldfällung größtenteils wegfallen. In Transvaal, wo die Elektrolyse zuerst benutzt wurde, ist schon 1910 der letzte derartige elektrochemische Betrieb eingestellt worden.

e) Blei und Wismut.

Der Reihe Kupfer, Silber, Gold, in welcher immer das folgende Metall im Anodenschlamm bei der Raffination des vorangehenden verbleibt und dieser die Anoden für einen neuen Raffinationsprozeß liefert, schließt sich die ähnliche Reihe Blei, Wismut, Silber an: Blei kann vom Wismut, dieses einerseits von Bleiresten, andererseits vom Silber durch elektrolytische Raffination getrennt werden. Allerdings steht der Umfang und die technische Bedeutung dieser Raffinationen gegenüber denen der ersten Reihe erheblich zurück.

Die Gewinnung des Bleis aus seinen Erzen, sowie die Entsilberung des Werkbleis geschieht in den hierfür seit lange üblichen metallurgischen Prozessen in bezug auf Einfachheit und Ausbeute so befriedigend, daß ein Heranziehen der Elektrolyse für die gleichen Zwecke keine Aussichten auf nennenswerte Erfolge verspräche. Ein besonderer Fall liegt aber vor für die Aufarbeitung wismuthaltigen Werkbleis. Ein wismutreicheres Blei fällt im Verlaufe der Aufarbeitung von Werkblei aus den letzten Abstrichen des Abtreibeprozesses oder aus dem Flugstaub der Bleihütten ab; aus letzterem gewinnt z. B. die American Smelting and Refining Comp. ein Metall mit etwa 6% *Bi* und 84% *Pb*. Die Gewinnung des Wismuts aus solchen Legierungen gelingt technisch auf rein chemischem Wege nicht in befriedigender Weise. In sehr einfacher Weise ist das Problem aber durch elektrolytische Raffination solchen Werkbleis

[1]) B. NEUMANN (a. a. O.) hat dargetan, daß man diesen Treibprozeß dadurch umgehen kann, daß man das Gold auf Kohlenkathoden niederschlägt und von diesen in Goldchloridlösungen auf Goldkathoden überträgt — gewiß ein sehr guter, bisher aber anscheinend noch nicht technisch verwerteter Vorschlag.

[2]) TH. B. CROWE, Chem. Z. 1919, I, 601; II, 357.

gelöst worden, welche eine vollständige Gewinnung des wertvollen Wismuts und die Herstellung eines von diesem weitgehend freien und, im Gegensatz zu wismuthaltigem Blei, auch für die Bereitung von Bleifarben benutzbaren Bleis erlaubt.

Die Schwierigkeit, daß wegen der großen Schwerlöslichkeit von Bleisulfat und Bleichlorid die Anwendung der gewöhnlichen billigen Elektrolyten hier ausgeschlossen ist, und aus den anderen üblicherweise benutzten Bleilösungen das Metall meist[1]) in den zu Kurzschlüssen leicht Anlaß gebenden Nadeln und Blättern vom Strome abgeschieden wird, ist in sehr glücklicher Weise dadurch beseitigt worden, daß eine Lösung des Bleis in Kieselfluorwasserstoffsäure als Elektrolyt benutzt wurde. Ihre Vorzüge hatte schon 1886 G. LEUCHS[2]) erkannt. Zur Bedeutung für die Bleiraffination ist sie aber erst durch den Amerikaner A. G. BETTS[3]) gelangt. Das Bleisilikofluorid $Pb\,Si\,Fl_6$, $4\,H_2O$ ist ein leicht lösliches Salz, der Elektrolyt ist mit Hilfe von Quarz und Flußsäure sehr billig herstellbar, und das Blei scheidet sich aus ihm an der Kathode in schön dichter, glatter Form in beliebig dicken Schichten ab, nur an den Rändern zeigt es Neigung, knospig bis nadlig auszuwachsen, doch kann auch dies durch einen kleinen Gelatinezusatz von 0,01 % zum Elektrolyten gänzlich ausgeschlossen werden (S. 394). In kieselfluorwasserstoffsaure Lösung entsendet eine Bleianode ausschließlich zweiwertige Bleiionen[4]), so daß die elektrolytische Uebertragung des Bleis in denkbar einfachster Weise sich vollzieht. Die Metalle, welche edler sind als das Blei, vor allem Kupfer, Antimon, Wismut und Silber, bleiben, wenn die Stromdichte nicht allzu hoch, höchstens 0,10 Amp./qcm ist, vollständig im Anodenschlamm zurück (vgl. S. 406), während Zink, Eisen, Nickel in Lösung gehen und in dieser verbleiben. Da ihre Menge im Werkblei außerordentlich klein ist, wird durch ihren Uebertritt in den Elektrolyten dessen Bleigehalt nur so langsam vermindert, daß derselbe Elektrolyt sehr lange ohne Störung benutzt werden kann. Eine viel stärkere, freilich ebenfalls nur ganz allmähliche Verminderung erfährt der Bleigehalt dadurch, daß in den Poren des Anodenschlammes neutrale Bleisilikofluoridlösung durch weiter sich auflösendes Blei basisch wird und dabei Hydrolyse unter Abscheidung von Bleifluorid und Kieselsäure erleidet:

$$Pb\,Si\,Fl_6 + 2\,H_2O \rightleftarrows Pb\,Fl_2 + SiO_2 + 4\,H\,Fl.$$

Das Verfahren von BETTS wird besonders in Nordamerika technisch betrieben. Den Elektrolyten gewinnt man dadurch, daß 35prozentige Flußsäure durch feingemahlenen Quarz filtriert und so in Kieselfluorwasserstoffsäure verwandelt wird. Auf Zusatz von Bleikarbonat gibt die in der Lösung noch vorhandene Flußsäure unlösliches Bleifluorid; weiteres Bleikarbonat aber löst sich zu Silikofluorid auf, während dabei eine geringe Abscheidung von Bleifluorid und Kieselsäure infolge von Hydrolyse stattfindet. Man benutzt eine Lösung, welche anfangs im Liter neben 80 bis 100 g freier Kieselfluorwasserstoffsäure etwa 60 bis 90 g Blei als Silikofluorid enthält; es können auch erhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten eintreten, ohne daß dies für die Form des Kathodenniederschlages von Belang wäre. Die Anoden aus Werkblei werden so gegossen, daß sie an ihrem oberen Rande Fahnen haben, mit denen sie auf den Badrändern aufliegen, und auch im übrigen ist die Anordnung des Betriebes ganz die bei der Multiplenschaltung der Kupferraffinerie gebräuchliche. Ein

---

[1]) Ueber Herstellung dichten Bleis aus Nitratlösungen vgl. L. GLASER, Z. Elektroch. 7, 365, 381 (1900); vgl. auch die Zusammenstellung von F. C. MATHERS (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 23, 153 [1913]) über elektrolytische Bleiniederschläge sowie die von F. PETERS, Glück auf 55, 796 (1919).

[2]) D.R.P. 38193 (1886).

[3]) S. Z. Elektroch. 9, 23 u. 390—392 (1903); Electrochem. Ind. 1, 407 (1903); D.R.P. 198288 (1902). Vgl. auch H. SENN, Z. Elektroch. 11, 229 (1905).

[4]) K. ELBS und R. NUEBLING, Z. Elektroch. 9, 781 (1903).

wichtiger Unterschied gegen letztere ist es, daß der Anodenschlamm hier ganz fest auf den Anodenresten haftet und mit diesen aus dem Bade entfernt werden kann, daß also keine Entleerung der Bäder zu seiner Gewinnung erforderlich ist. Man arbeitet mit 0,36 bis 0,42 Volt Badspannung bei einer Stromdichte von 0,009 bis 0,01 Amp./qcm und bei gewöhnlicher Temperatur und läßt den Elektrolyten dauernd die Bäder durchströmen. Der Erfolg des Verfahrens wird durch folgende Analysen belegt:

	Cu	*Bi*	*As*	*Sb*	*Ag*	*Au*	*Pb*
Rohblei I	0,75	1,22	0,936	0,683	1,1	0,005	95,31 %
Reinblei	0,0027	0,0037	Spur	nichts	0,010	nichts	
Rohblei II	1,40	0,14	7,4	4,0	0,64	—	87,14
Reinblei	0,0010	0,0022	0,0025	0,0017	—		
Anodenschlamm	9,3	0,52	44,58	25,32	4,7	—	10,3 [1])
Rohblei III	Spur	14,50	0,29	1,58	0,40	—	81,10
Anodenschlamm	1,70	83,92	—	6,80	2,48		4,50

Eine wichtige technische Anwendung finden Bleilegierungen bei der Trennung von Platin und Iridium nach Deville und Debray. Hierbei wird das Platiniridium mit der 10 fachen Bleimenge zusammengeschmolzen. Die dabei erhaltene Legierung wird erst mit verdünnter Salpetersäure des allergrößten Teils ihres Bleigehalts beraubt, und der Rückstand dann mit verdünntem Königswasser behandelt. Dabei geht Platin in Lösung, während Iridium, gegebenenfalls mit dem Ruthenium und etwas Eisen, in Kristallen vollständig zurückbleibt. Das angewandte Blei wird hierbei also wesentlich als gelöstes Nitrat zurückgewonnen; eine elektrolytische Raffination der Legierung würde aber das Blei als Metall zurückliefern. Stellt man aus der Bleiplatiniridiumlegierung Anodenplatten her, so läßt sich nach dem Verfahren von Betts in der Tat ein erheblicher Teil des Bleis durch elektrolytische Uebertragung wiedergewinnen. Im Anodenschlamm bleibt das Platin zusammen mit einer gewissen Bleimenge zurück, mit der es einen kristallinen Anodenschlamm etwa von der Zusammensetzung $PtPb_2$ bildet. Diesem Rückstande kann das Blei durch die Elektrolyse nicht weiter entzogen werden, welche also, wenn die Legierung etwa 10 % *Pt* enthielt, noch etwa 22 % des ursprünglich angewandten Bleis zurückhält [2]). Nur bei Behandlung mit Salpetersäure gibt der Rückstand den weitaus größten Teil seines Bleigehaltes ab. Die Anwendung der elektrolytischen Raffination erlaubt also zwar nicht völlig, wohl aber in einem erheblichen Maße hier die Ersparung der Salpetersäure und die unmittelbare Rückgewinnung eines beträchtlichen Teils des aufgewendeten Bleis.

Geht man bei der Bleiraffination von einem wismutreichen Rohblei aus, wie es etwa das oben als Rohblei III bezeichnete oder das oben erwähnte aus Flugstaub gewonnene Metall ist, so gibt der dabei erhaltene Anodenschlamm, nachdem ihm durch ein oxydierendes Schmelzen mit Soda und Alkalihydrat die Hauptmenge von Antimon, Arsen und Kupfer entzogen ist, ein wesentlich noch Blei und Silber enthaltendes Rohwismut. Ein solches, wie es auch bei der Abscheidung des Wismuts aus seinen Erzen vielfach erhalten wird, kann, zu Anoden gegossen, durch elektrolytische Raffination gereinigt werden. Die Lage der unter möglichst vergleichbaren Bedingungen ermittelten Gleichgewichtspotentiale:

$$Pb/1\text{-}n\text{-}PbSiF_6 \; -0{,}144 \text{ V.}; \; Bi/0{,}65\text{-}n\text{-}Bi_2(SiF_6)_3 + 0{,}295 \text{ V.};$$
$$Ag/1\text{-}n\text{-}AgNO_3 + 0{,}77 \text{ V.}$$

[1]) Ueber ein Verfahren der Aufarbeitung silber- und antimonreichen Anodenschlamms s. A. G. Betts, Electroch. Ind. 3, 141 (1905).

[2]) H. Senn, a. a. O.

zeigt, daß, wenn ein Elektrolyt benutzt wird, der ein lösliches Bleisalz gibt, die Raffination des Wismuts nicht schwieriger ist als die des Kupfers: das Blei bleibt im Elektrolyten, das Silber im Anodenschlamm und das Wismut wird, als das edelste der in Lösung gehenden Metalle auf der Kathode abgeschieden. Teile des Elektrolyten müssen in geeigneten Zeitabschnitten durch frische Wismutlösung ersetzt werden, um die fortschreitende Anreicherung des Elektrolyten an Blei auf Kosten von Wismut immer wieder auszugleichen.

Ein für ein solches Verfahren sehr geeigneter Elektrolyt ist auch beim Wismut eine kieselfluorwasserstoffsaure Lösung, wie man sie durch längeres Erwärmen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit basischem Wismutkarbonat herstellen kann. Aus ihr wird Wismut bei einem Gehalt von 60 bis 80 g *Bi* in 1 Liter und D_K bis 0,008 Amp./qcm, bzw. bei 26 g *Bi* in 1 Liter bis 0,004 Amp./qcm ganz gleichförmig und dicht und auch bei starker Bleianreicherung in der Lösung völlig bleifrei abgeschieden [1]).

Aus der nordamerikanischen Technik liegt eine Angabe von A. MOHN [2]) über die Wismutraffination in stark salzsaurer Lösung vor. Als Elektrolyt dient eine aus Wismutoxychlorid hergestellte Lösung mit 7 % *Bi* neben 9 bis 10 % freier Salzsäure. Aus solcher scheidet sich das Wismut in knospigen, ästelig auswachsenden, im übrigen dichten Massen ab. Da deshalb das Wismut häufig von der Kathode abgestoßen werden muß, wird zwischen Kathode und Anode — wie bei der Silberraffination — ein Diaphragma gespannt und auch im übrigen eine der Balbach-Thum-Zelle (Fig. 113, S. 530) entsprechende Anordnung benutzt. Das Blei der Anode geht dabei großenteils in sich abscheidendes Bleichlorid über, und Kupfer darf sich im Elektrolyten bis 0,2 % bei D_K 0,02 Amp./qcm anreichern, ohne merklich in das kathodische Wismut überzugehen. Bei zu hoher Stromdichte, z. B. 0,04 Amp./qcm, wie sie sicherlich auch durch Ueberzüge von Bleichlorid auf der Anode sich herausbildet, können kleine Silbermengen, die in der salzsauren Wismutlösung löslich sind, nach der Kathode gelangen. Die anodische Stromdichte darf also nicht zu hoch steigen. Andererseits ist zu beachten, daß der Strom durch das Diaphragma hindurch wesentlich von den $H^{\cdot}$ überführt wird, und eine dadurch veranlaßte Verminderung der Salzsäurekonzentration im Anodenraum zur Ausscheidung von *BiOCl* auf der Anode führen muß. Es ist also die Wiedervermischung von Kathoden- und Anodenlösung tunlichst zu begünstigen; dem dient die Einrichtung, daß die Seitenwände der Anodenzelle durchlocht sind. Der Anodenschlamm wird in der Silberraffination weiter verarbeitet.

Auch in Deutschland wird schon seit längerer Zeit die elektrolytische Raffination des Wismuts betrieben; doch ist näheres hierüber nicht in die Oeffentlichkeit gedrungen.

f) Zinn.

Eine wichtige Rolle hat die Elektrolyse mit löslichen Anoden eine Zeitlang bei der Entzinnung von Weißblechabfällen gespielt. Wird von diesem an sich wertlosen, bei der Weißblechverarbeitung abfallenden Material das 2 bis 3 % seines Gewichtes betragende Zinn wieder gewonnen, ohne daß das Eisen angegriffen wird, so werden beide Bestandteile dieser Abfälle aufs neue verwertbar. Um welche Werte es sich dabei handelt, erhellt daraus, daß die Firma TH. GOLDSCHMIDT in Essen, welche in der Durchbildung und Organisierung dieser Entzinnung von Anfang an führend gewesen ist, im Jahre 1908 50 000 Tonnen Weißblechabfälle entzinnt hat, während 8 bis 10 andere deutsche Firmen zusammen die Hälfte dieses Betrages verarbeiteten, und die dabei ins-

[1]) F. FOERSTER und E. SCHWABE, Z. Elektroch. 16, 279 (1910).
[2]) Electroch. and Metallurg. Ind. 5, 314 (1907).

gesamt gewonnenen 1500 Tonnen Zinn 10% des damaligen deutschen Zinnverbrauches darstellten[1]).

Die Entzinnung der Weißblechabfälle geschah anfangs ganz allgemein auf elektrolytischem Wege[2]). Wenn dieser auch heute, zumal von der Firma TH. GOLDSCHMIDT, wieder verlassen ist, indem sie das Zinn aus den Weißblechabfällen durch Behandlung mit Chlor als Zinntetrachlorid abdestilliert, so soll er doch hier nicht unerörtert bleiben, weil einerseits manche kleineren Fabriken diese Arbeitsweise beibehalten haben, andererseits die durch den Krieg eingetretene große Knappheit an Zinn den Vorzug der elektrolytischen Entzinnung, daß sie metallisches Zinn liefert, wieder besonders wertvoll gemacht hat.

Das elektrolytische Verfahren besteht darin, daß die Weißblechabfälle in weitmaschigen Körben, die aus eisernen Bändern hergestellt sind, als Anoden in Natronlauge eingehängt werden. Diese befindet sich in eisernen, als Kathoden dienenden Behältern. Bei Stromdurchgang löst sich an der Anode das Zinn auf und wird an der Kathode wieder niedergeschlagen, während das Eisen seine Neigung zur Passivität betätigt und nach geschehener Entzinnung anodisch unlöslich zurückbleibt.

An Zinnanoden ist in Natronlauge, wie oben schon dargetan (S. 413 und 419), der leichteste Vorgang die Aussendung von $Sn^{\cdot\cdot}$ und die Erzeugung von Stannit:

$$Sn + 2\oplus \rightarrow Sn^{\cdot\cdot} \qquad (1)$$

$$Sn^{\cdot\cdot} + 3\,OH' \rightleftarrows SnO_2H' + H_2O. \qquad (1\,a)$$

Da aber die Gleichgewichtspotentiale $\varepsilon_{Sn \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}}$ und $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ für etwa gleiche Konzentrationen an Stannit und Stannat in alkalischer Lösung einander sehr nahe liegen, genügt schon die geringe Steigerung, die das Anodenpotential durch eine Schicht von Anodenschlamm erleidet, dazu, um auch den Vorgang der Stannatbildung

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (2)$$

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows SnO_3'' + 3\,H_2O \qquad (2\,a)$$

an einer Zinnanode eintreten, diese also ganz oder großenteils vierwertig in Lösung gehen zu lassen. Bei diesem Oxydationsvorgange kann auf der Anode auch ein Diaphragma von zinnsaurem Zinnoxydul entstehen und der Anode in solchem Grade mechanische Passivität erteilen, daß sie Sauerstoff entwickelt und teilweise oder ganz unlöslich wird. Je höher die Temperatur und je kleiner die Stromdichte ist, um so leichter wird dies vermieden, und um so mehr die Entstehung von $Sn^{\cdot\cdot}$ gefördert.

An der Kathode sollte in einer Stannat und Stannit gleichzeitig enthaltenden Alkalihydratlösung nach der erwähnten Lage der Ruhepotentiale $\varepsilon_{Sn \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}}$ und $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ zunächst die Reduktion der Stanni- zur Stannoverbindung

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Sn^{\cdot\cdot} \qquad (3)$$

und erst dann aus dieser die Zinnabscheidung

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Sn \qquad (4)$$

erfolgen. In Wirklichkeit tritt das Umgekehrte ein[3]): aus einer alkalischen Stanno-Stannilösung, die von der Anode nur Stannat geliefert bekommt, verschwindet zunächst alle Stannoverbindung unter Abscheidung von Zinn, und

[1]) K. GOLDSCHMIDT, Z. angew. Ch. 22, 1 (1909).

[2]) H. MENNICKE, Z. Elektroch. 8, 315, 357, 381, insbes. 387—390 (1902); vgl. auch ebenda 8, 33. — Eine Zusammenstellung über die Erfahrungen bei der elektrolytischen Zinnabscheidung aus verschiedenen Lösungen gibt E. F. KERN, Trans. Amer. Electroch. Soc. 23, 193 (1913).

[3]) E. NAEF, Dissert. Dresden 1911.

alsdann wird das Zinn, scheinbar unmittelbar ohne Auftreten merklicher Stannitmengen, weiter aus dem Stannat vom Strome abgeschieden. Der Grund dieses für die glatte Durchführbarkeit der Entzinnung sehr wesentlichen Verhaltens der Zinnlösungen liegt jedenfalls darin, daß Vorgang (3) ein erheblich verzögerter ist[1]), so daß bei der geringen Entfernung der entsprechenden Ruhepotentiale Vorgang (4) schon bei kleiner Stromdichte die geringere Polarisierung erfordert. Tritt dann, nach Entladung der $Sn^{\cdot\cdot}$ Vorgang (3) ein, so liegt das dazu erforderliche Kathodenpotential hoch genug, daß das dabei entstehende $Sn^{\cdot\cdot}$ sofort weitgehend zu Metall entladen und dadurch der Anschein erweckt wird, als würde das Zinn unmittelbar aus dem Stannat abgeschieden. Als dritter, hier das höchste, aber dem der Zinnabscheidung nicht allzu fern liegende Potential erfordernder Kathodenvorgang kommt die Wasserstoffentwicklung in Betracht; sie tritt um so mehr zurück, je höher dicht an der Kathode die Konzentration von $Sn^{\cdot\cdot}$ bzw. $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist, d. h. je kleiner die Stromdichte und je höher die Temperatur ist, und je mehr durch Abnahme der OH'-Konzentration des Elektrolyten in den Gleichgewichten (1a) und (2a) die Konzentrationen von $Sn^{\cdot\cdot}$ und $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sich vergrößern.

Das kathodisch aus alkalischer Lösung abgeschiedene Zinn ist stets locker und kristallin, hat aber nicht wie das aus saurer Lösung niedergeschlagene die Neigung, schnell in einzelnen Nadeln nach der Anode hinüberzuwachsen, sondern überzieht die Kathode gleichmäßig, je nach den äußern Umständen bald als lockerer, feinnadeliger, dunkelgrauer Filz, bald als grobkristalliner, dichter silberweißer Ueberzug oder als eine zwischen diesen beiden Grenzen liegende Uebergangsform. Er wird um so dichter und fester, je höhere Temperatur und je niedere Stromdichte man anwendet, und je mehr durch hinreichende Zinnkonzentration die Wasserstoffentwicklung unterdrückt ist.

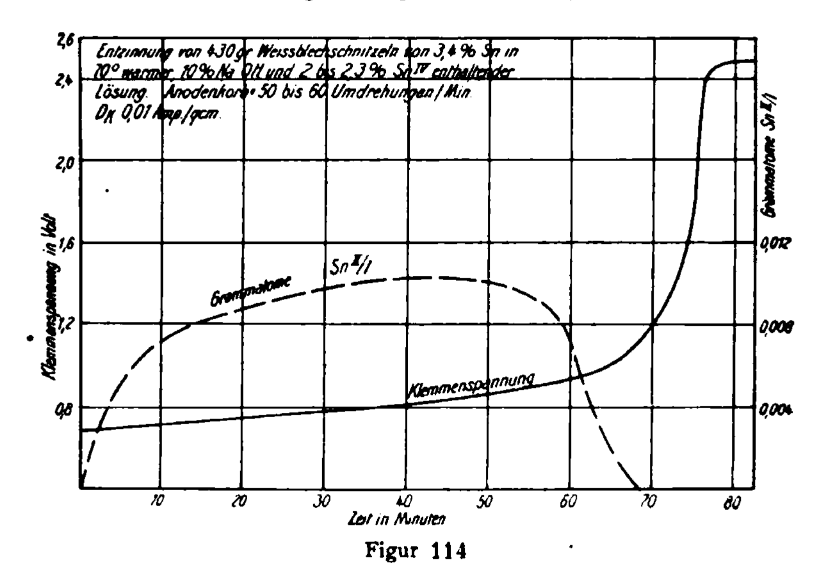
Die kathodischen wie die anodischen Vorgänge verlangen also gleicherweise kleine Stromdichte und gesteigerte Elektrolyttemperatur. Erstere ist für die Anode durch die große Flächenausdehnung des Rohmaterials ohnehin gegeben; letztere hält man zweckmäßig auf etwa 70°, da eine wesentlich höhere Temperatur in den offenen Zellen zu starke Verdampfung ergeben würde.

Die Alkalikonzentration des Elektrolyten ist dadurch bestimmt, daß sein Leitvermögen tunlichst hoch und andererseits seine Fähigkeit, Zinn zu lösen und in Lösung zu halten, möglichst groß sein soll. Diese wächst keineswegs stetig mit der Alkalikonzentration an, sondern hat etwa in 2- bis 3-n-$NaOH$ einen Höchstwert; sowohl 1-n- wie 5-n-$NaOH$ stehen in dieser Hinsicht gegen jene zurück und lassen daher auch leichter die anodische Passivität eintreten. Die Technik benutzt Lösungen mit 9—10% $NaOH$, welche zugleich etwa 2% Zinn als Stannat enthalten. Von Wichtigkeit ist es, daß zur raschen Beförderung der anodisch entstehenden Lösung nach der Kathode der Elektrolyt bewegt wird; je weniger dies geschieht, um so leichter wird an der Anode Stannit oxydiert bzw. auf ihr ein oxydischer Ueberzug erzeugt, und um so mehr zugleich an der Kathode Wasserstoff entwickelt. Die Technik entspricht diesem Bedürfnis, indem sie den Elektrolyten aus einem Sammelgefäß die Bäder durchfließen und dann wieder in ein anderes Sammelgefäß treten läßt, aus dem er in das erste zurückgepumpt wird.

Der Gang der Entzinnung gestaltet sich bei lebhafterer Elektrolytbewegung, wie man sie beim Arbeiten im Laboratoriumsmaßstab durch langsames Rotierenlassen des Anodenkorbes erreichen kann, folgendermaßen (vgl. Fig. 114):[2]) Im Elektrolyten steigt der Gehalt an Stannit anfangs regelmäßig, später langsamer an, um schließlich über eine gewisse Zeit annähernd konstant zu bleiben

[1]) F. Foerster und J. Yamasaki, Z. Elektroch. 17, 361 (1911).
[2]) E. Naef, a. a. O.

und dann wieder stetig auf den Betrag Null herabzusinken. Das Zinn löst sich also normalerweise anfangs an der Anode wesentlich zweiwertig, und da diese Stufe, wie bemerkt, von der kathodischen Entladung bevorzugt wird, bleibt ihre Konzentration bald stationär. Wenn sie verschwindet, ist dies ein Zeichen dafür, daß an der Anode die Nachlieferung von $Sn^{\cdot\cdot}$ zugunsten derer von $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ nachläßt. Dies tritt ein, wenn die Hauptmenge des Zinns gelöst ist, und das unmittelbar dem Eisen aufliegende, mit diesem zum Teil legierte Zinn zur Lösung gelangt. Dieses bedarf dazu eines etwas gesteigerten Anodenpotentials, welches jetzt die Entstehung von $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ hervorruft. Gleichzeitig beobachtet man, daß die Klemmenspannung, die vorher langsam und gleichmäßig zugenommen hatte, etwas schneller zu steigen beginnt. Gelangen schließlich die letzten



Figur 114

Anteile des Zinns zur Lösung, so kann dieser Vorgang die konstant gehaltene Stromstärke nicht mehr befriedigen, und unter schnellem Anstieg des Anodenpotentials bzw. der Badspannung tritt Sauerstoffentwicklung ein. Beträgt die kathodische Stromdichte 0,01 Amp./qcm, so eilt in einer 10 % freies $NaOH$ enthaltenden, 70° warmen Lösung die anfangs bei 0,7 bis 0,9 Volt gelegene Badspannung auf etwa 2,5 Volt hinauf, und wird hier wieder konstant, während zugleich erst jetzt die Entzinnung annähernd vollständig wird. Je länger dieser letzte Abschnitt der Elektrolyse dauert, um so höher ist deren Durchschnittsspannung und um so geringer die anodische Stromausbeute an sich lösendem und die kathodische an sich abscheidendem Zinn, um so vollständiger aber auch die Entzinnung.

Folgende Uebersicht zeigt dies.

Entzinnung von 430 g Weißblechschnitzel mit 3,3 % Sn; Stromstärke 6,2 Amp.; D_K 0,01 Amp./qcm 70°

Klemmenspannung am Schluß der Elektrolyse in Volt	Dauer der Elektrolyse in Minuten	Mittlere Badspannung in Volt	Anodische Stromausbeute in %, berechnet für Sn^{II}	In den Schnitzeln verblieben % Sn
1,28	63,5	0,84	94,7	0,26
1,80	70,5	1,0	88,8	0,08
2,50	81	1,05	78,9	0,02
(während 2 Minuten)				

Je geringer die Elektrolytbewegung und je niedriger die Temperatur ist, bei um so unvollständigerer Entzinnung tritt die hohe Badspannung ein.

Die kathodische Stromausbeute an Zinn entspricht bei dem für $D_K = 0{,}01$ Amp./qcm gewählten Anfangsgehalt der Lösung von 2% *Sn* als Stannat etwa der an der Anode, indem hüben und drüben die einander entsprechenden Vorgänge sich etwa die Wage halten, auch die kathodische Wasserstoffentwicklung der anodischen Sauerstoffentwicklung. Erstere würde, wenn die anfangs vorhandene Zinnkonzentration zu klein wäre, überwiegen und durch Herabsetzung der kathodischen Stromausbeute an Zinn dessen Anreicherung im Elektrolyten veranlassen. Umgekehrt würde bei zu großer Zinnkonzentration deren den Arbeitsbedingungen entsprechender stationärer Betrag dadurch sich einstellen, daß die kathodische Stromausbeute besser wäre als die des anodischen Lösungsvorganges und dadurch Zinn dem Elektrolyten entzogen würde.

Die großen Schwankungen, welche die Spannung der Bäder erfahren muß, haben zur Folge, daß behufs gleichförmiger Beanspruchung der Betriebsmaschinen in der Technik eine Reihe von Bädern so hintereinander zu schalten ist, daß in ihr immer zur gleichen Zeit Bäder bzw. Bädergruppen in allen Stadien der Entzinnung sich befinden, daß also, wenn die mittlere Badspannung des ganzen Verlaufes einer Elektrolyse *s* Volt beträgt und *n* Bäder gleichzeitig im Betrieb sind, an deren Endpolen dauernd *ns* Volt herrschen, während eine Anzahl dieser Bäder erheblich weniger, andere weit mehr als *s* Volt Spannung aufweisen. Der Betrieb ist hierzu vielleicht so zu organisieren, daß immer, wenn eine Bädergruppe den Hauptspannungsanstieg vollzieht, die gleiche Zahl Bäder nach vollendeter Entzinnung aus-, und ebensoviele mit frischer Beschickung eingeschaltet werden.

In den technischen Bädern bringt man nicht mehr als 10 bis 20 kg Weißblechschnitzel in den gleichen Korb, da in allzu tiefen Schichten die Entzinnung unvollkommen bleibt und bleiben muß, da schließlich das Vordringen des Stromes bis an die innersten Zinnteile trotz des an diesen niedrigen Anodenpotentials mehr Spannung verbrauchen würde als die Sauerstoffentwicklung an den äußeren Schichten. Jeder Korb wird ringsum von Kathodenflächen umgeben und füllt den Raum zwischen diesen zu etwa $^3/_5$ aus. Bei dieser Elektrodenentfernung und der oben erwähnten Beschaffenheit und Bewegung der Laugen vollzieht die Technik nach den vorliegenden Angaben die Entzinnung in 5 bis 7 Stunden und mit 1,5 Volt mittlerer Badspannung sowie mit einer Stromausbeute an gelöstem und wieder abgeschiedenem Zinn von etwa 50% der für zweiwertiges Zinn berechneten[1]). Die im Vergleich mit den vorerwähnten Versuchen, bei denen aber der Anodenkorb nur $^2/_5$ des Badvolumens einnahm, immerhin beträchtliche Versuchsdauer lehrt, daß die Technik wohl mit kathodischen Stromdichten unter 0,01 Amp./qcm arbeitet. Trotzdem tritt, wie die Werte der Badspannung und Stromausbeute lehren, im Großbetriebe die anodische Entstehung von $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bzw. die Sauerstoffentwicklung in einer früheren Stufe der Entzinnung ein, und muß hier länger mit erhöhter Spannung und schlechter Stromausbeute gearbeitet werden als beim Laboratoriumsversuch. Dabei begnügt man sich mit einer Entzinnung bis auf 0,1 bis 0,2% *Sn* in den Schnitzeln, da ein so zinnarmes Eisen für das Miteinschmelzen im Siemens-Martinofen unbedenklich ist.

Die geringere Lebhaftigkeit der Elektrolytbewegung und vor allem die nie fehlenden Verunreinigungen der Laugen sind jedenfalls die Ursachen der Verzögerung der anodischen Lösungsvorgänge im technischen Betriebe. Lacke und Fette, die man zwar meist durch eine Vorbehandlung mit Alkali zu entfernen sucht,

---

[1]) Diese Stromausbeute wäre die theoretische, wenn man annähme, daß das Zinn sich vierwertig anodisch löst und unmittelbar aus diesem Zustande wieder abgeschieden wird. Die oben angeführten Tatsachen lehren aber, daß solche Auffassung nicht berechtigt wäre.

bleiben in kleinen Mengen wohl leicht zurück und können die Entstehung von Lackschichten auf der Anode fördern. Vor allem aber kommt in dieser Hinsicht in Betracht, daß die Alkalilauge während des Betriebes unter dem Einfluß der Luftkohlensäure mit der Zeit in eine Alkalikarbonatlösung übergeht. Dadurch vermindert sie ihre Leitfähigkeit und ihr Lösungsvermögen für Zinn, und es steigt die Badspannung und geht die Stromausbeute zurück[1]. Der Elektrolyt bedarf daher der zeitweiligen Auffrischung. Dies geschieht wohl am zweckmäßigsten wieder so, daß in den Sammelgefäßen, aus denen er in die Bäder läuft, in bestimmten Zeitabschnitten ein gewisser Teil der Lösung durch frische Natronlauge ersetzt wird. Aus der entfernten unreinen Lösung wird dann durch Sättigen mit Kohlendioxyd die Zinnsäure als gut, z. B. in der Keramik, verwertbares Nebenprodukt abgeschieden, während das Filtrat durch Kalk wieder kaustiziert wird und in den Betrieb zurückkehrt.

Das an der Kathode abgeschiedene Zinn bedeckt diese als gleichmäßiger, bald dichterer, bald mehr schwammiger Ueberzug, der nicht von selbst abfällt, aber leicht von der Kathode abgetrennt werden kann. Er wird nach voraufgegangener Pressung durch Eintragen in geschmolzenes Zinn eingeschmolzen. Als Verunreinigungen enthält das so gewonnene Rohzinn wesentlich Blei (wohl aus den Lötstellen), welches als Plumbit in den Elektrolyten gelangt, sowie aus dem auf den Boden der Zelle fallenden Anodenschlamm Eisen, z. B. 2,37 % *Pb*, 2,17 % *Fe*, 0,09 % *Cu*. Zu seiner Reinigung wird es in der gewöhnlichen Weise mit Koks und schlackenbildenden Stoffen verhüttet, z. B. auf 1,09 % *Pb*, 0,05 % *Cu*, 0,12 % *Fe*, ist also nicht reiner, aber auch nicht unreiner als das gewöhnlich aus seinen Erzen gewonnene Zinn. Dank der feinen Verteilung des frisch aus den Bädern kommenden Elektrolytzinns ist dieses bei hinreichender Reinheit auch ein sehr bequemes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zinnpräparaten.

Die in solcher Weise durchzuführende elektrolytische Entzinnung der Weißblechabfälle ist, wie man sieht, keineswegs ein so einfacher Betrieb, wie es auf den ersten Blick scheint. Sie bedarf vielmehr einer sorgfältigen und wohlgeordneten Organisation, um erfolgreich durchgeführt zu werden; die Firma Th. Goldschmidt hat dies zuerst erreicht und dann jahrelang im großen Maßstabe durchgeführt. Immerhin aber bleibt das Verfahren insofern unvollkommen, als immer nur kleine Mengen der Abfälle im gleichen Apparat verarbeitet werden können; je umfangreicher die Fabrikation wurde, um so störender mußte dies werden. Dazu kommt, daß die den entzinnten Schnitzeln anhängende Zinnlösung nicht in einfacher wirtschaftlicher Weise zu gewinnen ist und zu recht beträchtlichen Zinnverlusten Anlaß gibt. Diese Gründe sind es gewesen, welche die genannte Firma veranlaßt haben, von der Weißblechentzinnung durch Elektrolyse abzugehen und zur Entzinnung mittels Chlor überzugehen, da diese sich in sehr viel größeren Apparaten ausführen läßt und geringere Zinnverluste bedingt.

Auch eine elektrolytische Raffination von Rohzinn wird technisch betrieben[2]. Ein Beispiel hierfür bietet die elektrolytische Aufarbeitung von Glockenmetall, das im wesentlichen aus etwa 80 % *Cu* und 20 % *Sn* besteht. Wird dieses in schwefelsaurer Lösung zur Anode gemacht, so geht das Kupfer in Lösung, während das Zinn als basisches Sulfat vorwiegend in den Anodenschlamm übergeht (S. 516). Durch reduzierendes Schmelzen wird dieser in Zinn übergeführt, das neben etwas Kupfer und Silber vor allem noch Blei und Antimon enthält und nun der elektrolytischen Raffination unterworfen wird. Als Elektrolyt dient hierzu eine 10- bis 20prozentige, 1 % *Sn* enthaltende Na_2S-Lösung, aus

---

[1]) E. Naef, a. a. O., S. 89—94.

[2]) B. Neumann, D.R.P. 198 289 (1905); Z. Elektroch. **26**, 256 (1921); O. Steiner, Oesterreich. Chem. Ztg. **10**, 207 (1907).

welcher, wie schon bei Besprechung der elektrolytischen Trennung von Antimon und Zinn (S. 481) erörtert wurde, das Zinn in dichter und glatter Form niedergeschlagen werden kann. Wie dort dargetan, kann hierbei die Zinnabscheidung leicht von Wasserstoffentwicklung begleitet werden, zumal dann, wenn bei zu geringem Gehalt der Lösung an Zinn dieses sich schwammig abscheidet, die Ueberspannung des Wasserstoffs also vermindert wird. Die Erfahrung hat gelehrt, daß man dieser Störung am wirksamsten entgegenarbeitet, wenn man in heißer Lösung, mindestens bei 60°, am besten bei 80°, arbeitet: während dann nahezu die theoretische Stromausbeute an Zinn erhalten wird, geht sie unter 60° auf Beträge zwischen 20 und 10% herab. Aber auch bei der erhöhten Temperatur tritt erhebliche Wasserstoffentwicklung ein, wenn der Zinngehalt des Elektrolyten von vornherein zu niedrig ist, oder er bei zu kleiner Na_2S-Konzentration, z. B. 5% Na_2S, bzw. bei zu hoher, wesentlich über 0,01 Amp./qcm liegender Stromdichte an der Kathode zu stark an Zinn verarmt. Das bei 80° und $D_K = 0{,}01$ Amp./qcm aus einem etwa 1% *Sn* enthaltenden Elektrolyten sich abscheidende Zinn scheint eine besonders hohe Ueberspannung für den Wasserstoff zu geben, denn schon an glattem Weißblech oder an einer aus dem Elektrolyten herausgenommenen und getrockneten, verzinnten Kathode ist beim Beginn einer neuen Elektrolyse die Wasserstoffentwicklung zunächst noch etwas höher und tritt erst im Verlaufe der Elektrolyse ganz zurück. An der Anode geht das Zinn in mäßig konzentrierte Na_2S-Lösung, wie oben (S. 420) erwähnt, praktisch vierwertig in Lösung. Nur, wenn der Elektrolyt auch *NaO*H enthält, z. B. 5% *NaOH* und 10% Na_2S, bleibt ein kleiner Teil des ursprünglich zweiwertig aus der Anode austretenden Zinns in der Lösung und gelangt mit dieser Wertigkeit zur kathodischen Abscheidung.

Die Zinnraffination wird unter den hiernach gegebenen Arbeitsbedingungen in der Weise ausgeführt, daß die nach dem Multiplensystem geschalteten Elektroden ganz im Elektrolyten untertauchen, und dieser zur Vermeidung der Verdampfung mit Paraffinöl überschichtet und, um den Anodenschlamm nicht aufzurühren, ohne Bewegung gelassen wird.

Man kann bei dieser Arbeitsweise die Trennung des *Sn* von *Ag, Bi, Cu, Pb, Fe, P* und *As* vollständig durchführen, sofern ihre Menge keine zu große ist, *Pb* z. B. 60% nicht übersteigt. Die Fremdmetalle gehen dabei als Sulfide in den Schlamm über; sie entziehen also dem Elektrolyten S'' und machen einen zeitweisen Ersatz des verbrauchten Sulfids notwendig. Nur das Antimon, dessen Abscheidungspotential (S. 480) dem des Zinns sehr naheliegt, geht aus der Anode leicht in das Zinn mit über, bei 6% *Sb* in der Anode z. B. bei $D_K = 0{,}014$ Amp./qcm zu 0,8, bei $D_K = 0{,}0025$ Amp./qcm zu 0,2% im Kathodenzinn. Man könnte also nur durch Verminderung der Stromdichte auf wirtschaftlich unzulässige Werte, unter 0,001 Amp./qcm, das *Sb* vom *Sn* fernhalten; man wird also gut tun, den *Sb*-Gehalt im Anodenmetall tunlichst herabzusetzen, bzw. das zunächst erhaltene, noch *Sb*-haltige Zinn erforderlichenfalles noch einmal zu raffinieren.

g) Nickel[1]).

Da in der Metallurgie des Nickels häufig wässerige Lösungen der Salze dieses Metalles erhalten werden, und da der Strom leicht das Nickel abzuscheiden vermag, ist die Elektrolyse bei der technischen Nickelgewinnung ein wertvolles Hilfsmittel.

Die elektrolytische Abscheidung des Nickels im großen verlangt die Gewinnung dichter und ebener Kathodenniederschläge von beliebiger Stärke und mit hoher Stromausbeute. Wie wir oben (S. 490 u. ff.) sahen, ist dies nicht ohne

---

[1]) Vgl. W. Borchers, Elektro-Metallurgie des Nickels, Halle bei W. Knapp; ferner Z. Elektroch. **10**, 821 (1904).

weiteres gewährleistet, da ihm die Neigung des Elektrolytnickels zum Abblättern oder zum ästeligen Auswachsen oder das Auftreten oxydhaltiger Niederschläge bzw. die Wasserstoffentwicklung schon aus ganz schwach saurer Nickellösung entgegenstehen. Die Arbeitsbedingungen, unter denen diese Schwierigkeiten überwunden werden, ergeben sich aus dem, was oben bei Gelegenheit der galvanischen Vernicklung gesagt wurde, als die folgenden: Die für die technische Elektrolyse allein in Betracht kommenden Lösungen von Nickelsulfat oder Nickelchlorid dürfen nicht zu verdünnt, wohl nicht schwächer als etwa $^1/_1$-normal (etwa 30 g $Ni = 145$ g $NiSO_4, 7H_2O$ oder $121 NiCl_2, 6H_2O$ in 1 Liter), sondern besser noch stärker sein und nur ganz geringe Konzentrationen an freier Säure enthalten. Ihre Temperatur wird zweckmäßig auf 70—80° gehalten. Dann darf die D_K 0,02 bis 0,03 Amp./qcm betragen. Zur Erhöhung der Dichtigkeit und Zähigkeit des Elektrolytnickels dient die Anwesenheit von Natriumsulfat bzw. -chlorid (etwa 1 Grammäquivalent auf 1 Liter). Zur sicheren Vermeidung des Abblätterns ist endlich auch weitgehende Freiheit des Elektrolyten von Eisen erforderlich. Dem wird technisch dadurch genügt, daß bei der Konzentrierungsarbeit an den Nickelerzen sowieso das Eisen schon zum allergrößten Teil durch Verschlackung vom Nickel geschieden wird. Der verbleibende Rest des Eisens wird aus der Nickellösung durch die hierfür gebräuchlichen Fällungsmittel abgeschieden, auch das Kobalt dabei gewonnen.

Eine elektrolytische Raffination des auf metallurgischem Wege erzielten Rohnickels ist unter Anwendung von heißen Nickelsulfatlösungen zeitweilig in Nordamerika in Betrieb gewesen. Sie lieferte ein von *Si* und *S* freies, dagegen (wohl durch Vermittlung der Oxydationsprodukte des zunächst in den Anodenschlamm gehenden Kohlenstoffs, S. 383) immer noch etwas kohlenstoffhaltiges Nickel und gestattete, die kleinen Mengen Platin und Palladium, welche neben etwas Silber und Gold im anodischen Nickel vom Erz her vorkommen, zu gewinnen. Die gegossenen Nickelanoden aber zerfielen sehr leicht, ehe sie völlig verbraucht waren, so daß immer sehr erhebliche Anteile, bis 50%, derselben wieder eingeschmolzen werden mußte. Da dies bei dem hohen Schmelzpunkt des Nickels sehr teuer ist, wurde diese Arbeitsweise wieder aufgegeben[1]). Wenngleich diese Schwierigkeiten durch geeignete Vorbereitung der Anoden, ähnlich wie in der Kupferraffinerie, vielleicht überwunden werden könnten, so fragt es sich doch, ob allgemein die im Rohnickel vorkommenden Edelmetallmengen die Raffinationskosten decken können, die hier bei der Unzulässigkeit eines Säurezusatzes und der dadurch — selbst bei völlig aktiven Anoden (vgl. S. 420 u. f.) — bedingten verhältnismäßig hohen Badspannung weit größer als bei der Kupferraffination sind. Da andererseits auch die alsbald zu erwähnenden, mit unlöslichen Anoden arbeitenden Verfahren ein sehr reines Nickel liefern, so dürfte die elektrolytische Raffination beim Nickel keine technische Bedeutung haben.

Mit gutem Erfolge läßt sich dagegen die elektrolytische Nickelabscheidung mit löslichen Anoden, also aus gegebenen Nickellösungen, betreiben. Dabei benutzt man den Strom auch zur Scheidung der größten Menge des in den Erzen stets vorkommenden Kupfers vom Nickel. Es kommen hier zwei Möglichkeiten in Betracht: Kupferhaltige Arsennickelerze werden meistens in der Weise verarbeitet, daß man durch Konzentrationsschmelzen einen Teil des Kupfers neben dem gesamten Nickel- und Kobaltgehalt als Arsenide in der sogenannten „Speise" abscheidet; diese wird dann abgeröstet, und aus den entstehenden Oxyden werden durch Schwefelsäure Sulfatlösungen dieser Metalle hergestellt. Die Elektrolyse derartiger Lösungen wird dem Vernehmen nach schon seit Jahren technisch betrieben; das dabei befolgte Verfahren wird geheim gehalten; grundsätzlich dürfte es sich nicht von der im folgenden für Chloridlösungen

[1]) Vgl. F. HABER, Z. Elektroch. 9, 394 (1903).

zu beschreibenden Arbeitsweise unterscheiden, abgesehen von dem Umstande, daß hier auch die elektrolytische Fällung des Kupfers unter Benutzung unlöslicher Anoden zu geschehen hat. Als solche kommen für die in Frage stehenden Sulfatlösungen natürlich Bleisuperoxydanoden in Betracht, und die an ihnen bei der Nickelabscheidung frei werdende Schwefelsäure muß mit Nickelverbindungen, wie Hydroxyd oder Karbonat, immer neutralisiert und dadurch die Nickellösung regeneriert werden.

Eine zweite Möglichkeit für die elektrolytische Aufarbeitung, und zwar von Konzentrationssteinen, also sulfidischen Gemengen von Kupfer und Nickel, ergibt sich dadurch, daß man solche unmittelbar im Konverter zu Metall verblasen kann. Dieses in Nordamerika mit den etwa gleiche Mengen Kupfer und Nickel enthaltenden kanadischen Nickelerzen betriebene Verfahren ergibt z. B. ein Rohmaterial von 54,3 % *Cu*, 43,1 % *Ni*, im übrigen aus Schwefel und weniger als 1 % *Fe* bestehend. Dieses kann nun als lösliche Anode benutzt werden, wenn man von einem Kupfer enthaltenden Elektrolyten ausgeht. Alsdann scheidet der Strom an der Kathode zunächst nur Kupfer ab, während an der Anode Nickel und Kupfer sich lösen[1]). Dadurch verschiebt sich in der Lösung fortwährend das Konzentrationsverhältnis $\frac{Ni}{Cu}$ zugunsten des Nickels. Die Möglichkeit, reines Kupfer aus der Lösung zu erhalten, besteht um so länger, je mehr man mit abnehmender Kupferkonzentration die Stromdichte vermindert. Eine völlige Entkupferung der Lösung wird durch Elektrolyse ökonomisch bisher nicht erreicht und geschieht auf chemischen Wege durch Schwefelwasserstoff. Es resultiert schließlich nach chemischer Abscheidung von Eisen- und Kobaltoxyd eine reine Nickellösung, welche mit unlöslichen Anoden zu elektrolysieren ist. Da in diesem Falle ein Teil der Nickel-Kupfer-Legierung zur Herstellung des Elektrolyten dienen muß, dies aber nicht mittels Schwefelsäure, leicht aber mit Hilfe von Chlor erreicht wird, so handelt es sich hier um Elektrolyse von Chloridlösungen, also mit Kohlenanoden[2]). Es hat sich gezeigt, daß diese von den Nickelkathoden stets durch Diaphragmen zu trennen sind, damit einerseits das gelöste oder entweichende Chlor nicht das Kathodenmaterial angreift, andererseits der Abfall der Anodenkohlen oder deren Oxydationsprodukte nicht in das Elektrolytnickel gelangen.

Von dieser Arbeitsweise, um deren technische Durchbildung insbesonders C. Hoepfner[3]) sich viel, aber scheinbar nur mit teilweisem Erfolge, bemüht hat, ist die Ausführungsform, in welcher sie von D. H. Browne bei der Canadian Copper Co. mit wirtschaftlichem Erfolge in Betrieb gesetzt wurde, durch F. Haber[4]) etwas genauer bekannt geworden. Es wird die rohe Kupfer-Nickel-Legierung der oben angegebenen Zusammensetzung teils zu Anoden gegossen, teils in granuliertem Zustande zur Herstellung des Elektrolyten benutzt. Dies geschieht in einem Turme, in welchem von unten Chlor, von oben eine starke Chlornatriumlösung eingeführt wird; beide erzeugen eine Lösung von Kupferchlorür und Nickelchlorid, in welcher etwa gleichviel von beiden Metallen vorhanden ist; das Chlornatrium hält durch Komplexbildung das sonst sehr schwer lösliche Kupferchlorür in Lösung. Der Strom scheidet aus dieser Lösung gegenüber den aus der Legierung bestehenden Anoden bei einer Spannung von etwa 0,3 Volt Kupfer in zusammenhängender, freilich nicht sehr dichter Form ab, und zwar, da der Elektrolyt $Cu^{\cdot}$ enthält, etwa doppelt soviel als in der gleichen

---

[1]) Vgl. B. Neumann, Z. Elektroch. **4**, 317 (1897).

[2]) Auf den gleichen Weg führt es, wenn z. B. nach der Arbeitsweise von E. Guenther und R. Franke (D. R. P. 199554 und 200953) der gemahlene Kupfernickelstein unter Gewinnung freien Schwefels chlorierend geröstet wird; natürlich ist aus der dabei erhaltenen Chloridlösung auch das Kupfer gegenüber Kohlenanoden abzuscheiden.

[3]) Vgl. Z. Elektroch. **8**, 138 (1902); Elektroch. Ind. **1**, 542, 568 (1903).

[4]) Z. Elektroch. **9**, 392—398 (1903).

Zeit aus Sulfatlösungen, nämlich 2 bis $2^1/_4$ g für 1 Amp.Std. Daß der theoretische Wert, 2,36 g *Cu*, nicht ganz erreicht wird, rührt daher, daß schon ein kleiner Gehalt an Kupferchlorid die Stromausbeute vermindert, indem dieses zu Chlorür reduziert wird. Wenn wir schon oben (S. 503 u. 504) bei der Theorie der Kupfersulfatelektrolyse sahen, daß die Arbeit zur Reduktion von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ zunächst die leichtere ist gegenüber der zur völligen Entladung von $Cu^{\cdot\cdot}$ zu *Cu*, so spielt hier jener Vorgang eine noch viel größere Rolle, da die Komplexbildung durch Chlornatrium die $Cu^{\cdot}$-Konzentration so klein hält, daß das Gleichgewicht $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ auch bei geringerer $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration kaum erreicht wird. Je niedriger also die Stromdichte, um so mehr wird auch ein kleiner $Cu^{\cdot\cdot}$-Gehalt die kathodische Stromwirkung auf die $Cu^{\cdot}$-Bildung beschränken.

Ueber die Stromdichte, mit der das Kupfer tatsächlich niedergeschlagen wird, ist ebensowenig bekannt, wie über den Kupfergehalt der Lösung, bis zu dem die elektrolytische Kupferabscheidung sich noch als lohnend erwiesen hat. Der Rest des Kupfers wird dem aus den Kupferbädern abfließenden Elektrolyten durch Schwefelnatrium entzogen, eine kleine Menge von Natronlauge, unterstützt von etwas Chlor, fällt Eisenhydroxyd und auch vorhandenes Kobalt als Hydroxyde; die so gereinigte, Nickelchlorid und Natriumchlorid enthaltende Lösung wird eingedampft, so daß ein größerer Teil des Kochsalzes sich abscheidet, und gelangt dann, stark konzentriert und noch heiß, in die zur Nickelabscheidung dienenden Bäder, welche je 3,5 bis 3,6 Volt, also 12mal so viel als ein Kupferbad, verbrauchen. In diesen befinden sich die aus künstlichem Graphit hergestellten Anoden in unten offenen porösen Tonröhren von ovalem Querschnitt, welche oben durch eine zur Ableitung des Chlors dienende Kappe abgeschlossen sind. Zwischen je zwei Anodenreihen hängen die Kathoden, auf denen das Nickel sich dicht und glatt niederschlägt, während der Elektrolyt dauernd die Bäder durchfließt und dann zu den Verdampfern zurückkehrt, um hier zusammen mit der von den Kupferbädern kommenden Lösung wieder konzentriert zu werden. Das an den Anoden entwickelte Chlor wird zum Auflösen der granulierten Kupfer-Nickel-Legierung dem oben erwähnten Turm zugeführt, in welchen auch das in den Verdampfern gewonnene Chlornatrium nach erfolgter Lösung wieder zurückkehrt. Da das entwickelte Chlor nur dem gewonnenen Nickel entspricht, so kann es von der 50 : 50-Kupfer-Nickel-Legierung nur die Hälfte des Nickels lösen, an das es vorher im Elektrolyten gebunden war. Deshalb muß ebensoviel jener Legierung, wie im Schrotturm sich löst, auch in den Kupferbädern als Anoden sich lösen, damit deren Nickel durch Verdrängung des gelösten Kupfers die im Schrotturm von diesem gebundene Chlormenge wieder an sich nimmt, und so der Prozeß ganz kontinuierlich verläuft. Das einzige, was ihm außer der Kupfer-Nickel-Legierung zuzuführen ist, ist eine kleine Salzsäuremenge, welche das bei der Einwirkung des Schwefelnatriums und der Natronlauge dem Kupfer bzw. dem Eisen zugunsten der Bildung von Kochsalz entzogene Chlor zu ersetzen hat.

Dieser sehr gut durchgearbeitete Prozeß ist jahrelang mit einer Tagesproduktion von 0,45 Tonnen Nickel betrieben worden; er gab ein Elektrolytnickel von 99,85 % *Ni*, 0,085 % *Fe*, 0,014 % *Cu*. Später ist er aber zugunsten pyrometallurgischer, aber anscheinend billiger arbeitender Prozesse aufgegeben worden, obgleich auf solchem Wege nur ein weniger reines Nickel, z. B. von 98,3 bis 98,9 % *Ni*, erhalten wurde. Da aber die Technik vielfach ein wesentlich reineres Nickel verlangt, so muß diese Arbeitsweise erheblich verbessert sein, um, wie es anscheinend der Fall ist, gegenüber dem elektrolytischen Verfahren die Oberhand zu behalten.

Zurzeit ist, soweit bekannt, die elektrolytische Nickelgewinnung in Deutschland für die Aufarbeitung der oben erwähnten Sulfatlösungen in Betrieb und liefert ebenfalls unmittelbar ein sehr reines Metall mit 99,8 bis 99,9 %. Auch in

Norwegen hat die elektrolytische Gewinnung von Nickel erhebliche Bedeutung gewonnen[1]).

h) Zink[2]).

Bei der Gewinnung des Zinks hat man seit lange große Hoffnungen auf die Mitwirkung der Elektrolyse gesetzt. Das gebräuchliche, pyrometallurgische Verfahren der Destillation von Zinkoxyd mit Kohle aus hoch feuerfesten Tonmuffeln leidet einerseits an verhältnismäßig schlechten Ausbeuten an Zink — 25% Verlust sind auch bei gut geleiteten Betrieben leicht möglich —, andererseits verursachen die schnell abgenutzten Tonmuffeln erhebliche Kosten. Elektrolytisch aber könnte man Zink gewinnen, indem man durch Abrösten von Zinkblende erhaltenes Zinkoxyd zu Sulfat löst oder dieses unmittelbar bei diesem Röstprozeß erzielt, die fast neutrale Lösung des Sulfats unter Anwendung von Superoxydanoden elektrolysiert und die dabei entstehende Säure immer wieder mit Zinkoxyd absättigt, oder indem man aus dem Erz Zinkchlorid darstellt und seine Lösung mit Kohlenanoden elektrolysiert und das entweichende Chlor seinerseits noch ausnützt. Bedenkt man aber, daß nach den vorliegenden Betriebsresultaten der Zinkhütten 1 Tonne Zink 3 bis 4 Tonnen gute Steinkohle zu ihrer Erzeugung braucht, 4 Tonnen solcher Kohle aber, unter dem Dampfkessel verbrannt, etwa 4000 Pferdekraftstunden an einer Dampfmaschine und damit etwa 2370 Kilowattstunden an den Badklemmen liefern, welche 1 Tonne Zink nur mit 2,85 Volt Klemmenspannung abzuscheiden vermöchten, einer für die Elektrolyse von Zinksalzlösungen mit unlöslichen Anoden aber durchaus nicht genügenden Spannung, so sieht man, daß die Verhältnisse für die technische elektrolytische Zinkgewinnung keineswegs besonders günstig liegen. Tatsächlich hat sich auch bei den heutigen Preisen der elektrischen Energie in den die Zinkerze liefernden, meist über größere Wasserkräfte nicht verfügenden Gegenden herausgestellt, daß entweder bei Verarbeitung der reichen, auch beim alten Verfahren benutzten Erze das Elektrolytzink einen höheren Preis erzielen muß als das gewöhnliche Zink, oder billigere, sonst schwer oder gar nicht verarbeitbare Erze für die Elektrolyse zur Anwendung kommen müssen, wenn ihre technische Durchführung lohnen soll. Die erstere Möglichkeit könnte in Betracht kommen, da das Elektrolytzink sehr viel reiner ist als das gewöhnliche Zink, vor allem diesem gegenüber von Blei und Eisen weitgehend befreit ist und dadurch für bestes, auf höchste Zähigkeit und Festigkeit zu beanspruchendes Messing, wie es z. B. für Patronen gebraucht wird, vor jenem vorzuziehen ist. Da es deshalb zunächst besser bezahlt wurde als gewöhnliches Zink, hat man z. B. in Oberschlesien die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen mit Bleisuperoxydanoden Mitte der neunziger Jahre eine Zeitlang betrieben. Da man aber einerseits Zinkerze findet, welche genügend rein von Bleiglanz sind, um auch nach dem alten Verfahren sehr reines Zink zu liefern zu einem Preise wie gewöhnliches Zink, andererseits die Menge des im Handel gesuchten Zinks mit höherem Reinheitsgrade nur einen ganz geringen Bruchteil des gesamten Zinkbedarfs darstellt, obgleich neuerdings die immer steigenden Bedürfnisse des Zinkdruckes in dieser Richtung etwas günstigere Aussichten zeigen, so war ein Großbetrieb der Zinkelektrolyse auf dieser Grundlage wirtschaftlich nicht möglich. Die erwähnte elektrolytische Zinkdarstellung wurde aus diesen Gründen wieder aufgegeben. Dies wurde auch dadurch sehr mitbestimmt, daß die Elektrolyse wässerigen Zinklösungen ganz besondere technische Schwierigkeiten bietet, und deren Ueberwindung in jener Zeit noch nicht immer mit der erwünschten Sicher-

[1]) Vgl. Chem. Ztg. **35**, 1428 (1911).
[2]) Vgl. E. Guenther, Elektrometallurgie des Zinks, Halle bei W. Knapp; ferner Z. Elektroch. **10**, 686 (1904).

heit gelang. Erst die fortgesetzten Bemühungen der Firma SIEMENS & HALSKE [1]) scheinen in der jüngsten Zeit zu einem Erfolge in dieser Richtung geführt zu haben; aber auch ein solcher kann nur an Stellen, an denen billige Erze und zugleich billige Kraft zu finden sind, wirtschaftlich ausgenutzt werden [2]).

Als Elektrolyte kommen für die elektrolytische Zinkgewinnung nur die Sulfat- und die Chloridlösung in Betracht. Das Zink ist zwar ein stark elektronegatives Metall, aber zugleich ist die Wasserstoffabscheidung mit höherer Stromdichte an elektrolytisch abgeschiedenem Zink (vgl. S. 361 u. 364) so erschwert, daß selbst z. B. aus $^1/_1$-normal schwefelsaurer $^1/_1$-n-$ZnSO_4$-Lösung bei $D_K = 0{,}01$ Amp./qcm das Zink noch mit einer 90% übersteigenden Stromausbeute auf Zinkkathoden abgeschieden werden kann; man braucht daher eine mäßige Anreicherung freier Säure im schwefelsauren Elektrolyten, wenigstens im Hinblick auf die Stromausbeute, nicht ängstlich zu vermeiden.

Das Zink wird vom Strome gewöhnlich in dichter, fein kristalliner, zusammenhängender Form und mit hellgrauer Farbe auf der Kathode niedergeschlagen; bei größerer Dicke des Zinküberzuges neigt dieser dazu, zumeist an den Rändern, aber auch auf der Mitte, knollig und ästelig auszuwachsen, wodurch schließlich Gefahr des Kurzschlusses eintreten kann. Viel störender aber als diese Auswüchse ist es, daß sehr leicht Zink im Laufe der Elektrolyse zunächst an einzelnen Stellen der Kathode in lockerer, dunkelgrauer Form, in Gestalt von Zinkschwamm, aufzutreten vermag. Ist dieser einmal entstanden, so ist es meist nicht mehr möglich, seine Ausbreitung zu verhindern, und bald schlägt der Strom auf solcher infizierten Kathode nur noch schwammiges Zink nieder. Dessen sehr voluminöse Masse erfüllt dann bald den Raum um die Kathode, und diese ist zu entfernen; der Zinkschwamm aber ist wegen seiner lockeren Beschaffenheit außerordentlich leicht oxydierbar und dabei nur mit großen Zinkverlusten an der Luft einzuschmelzen. Es ist also für die elektrolytische Zinkgewinnung in erster Linie der Weg zu suchen, auf dem man das Auftreten des Zinkschwammes sicher vermeiden kann; hier liegen, soweit die kathodischen Vorgänge in Betracht kommen, die besonderen technischen Schwierigkeiten der Elektrolyse von Zinklösungen.

Zahlreiche hierüber angestellte Untersuchungen [3]) ergaben, daß zur Erzielung schwammfreier Zinkniederschläge vor allem vier Bedingungen zu erfüllen sind:

1. Im Elektrolyten ist eine sehr weitgehende Abwesenheit und natürlich auch dauernde Fernhaltung aller Metalle erforderlich, welche edler sind als Zink.

2. Die die Kathode bespülende Lösung muß einen gewissen schwachen Säuregehalt besitzen; daher muß, da durch an der Kathode stets stattfindende Wasserstoffentwicklung fortwährend Säure verbraucht wird, für dauernde Nachlieferung von Säure gesorgt und durch Bewegung des Elektrolyten vermieden werden, daß Anteile von ihm an der Kathode neutral oder basisch werden.

3. Die Stromdichte an der Kathode darf nicht allzu klein sein: man schlägt das Zink zweckmäßig mit 0,01 bis 0,03 Amp./qcm nieder.

4. Der Gehalt des Elektrolyten an Zinksulfat oder -chlorid soll nicht zu niedrig sein; eine Konzentration von 40 bis 60 g Zink im Liter ist eine ausreichende.

---

[1]) D. R. P. 213004. V. ENGELHARDT, Metallurgie **7**, 4 (1910); Metall und Erz **10** (neue Folge 1), 60 (1912).

[2]) Ueber eine in den Vereinigten Staaten betriebene Anwendung der elektrolytischen Zinkgewinnung aus einem an Zinksulfat reichen Staub bzw. Schlamm s. H. E. BROUGHTON, Chem. Metallurg. Engin. **20**, 155 (1919).

[3]) M. KILIANI, Berg- und Hüttenmännische Ztg. 1883, 251; G. NAHNSEN, ebenda 1891, 393; F. MYLIUS und O. FROMM, Z. anorg. Ch. **9**, 164 (1895); F. FOERSTER und O. GUENTHER, Z. Elektroch. **5**, 20 (1898) und **6**, 301 (1899); vgl. auch L. GLASER, Z. Elektroch. **7**, 368 und 381 (1900). — Ueber eine absichtliche Darstellung von Zinkschwamm zu dem Zweck seine für Reduktionen günstigen Eigenschaften zu verwerten s. das D. R. P. 276984 (1913) der Chemischen Fabrik GRIESHEIM-ELEKTRON.

Scheidet sich nun auch unter diesen Bedingungen das Metall nicht ganz eben, sondern ungleichförmig ab, so werden leicht tiefer liegende Teile des Kathodenniederschlages eine zu geringe Stromdichte erhalten, zugleich kann auch an ihnen nur schwer eine genügende Erneuerung des Elektrolyten bewirkt werden, er verarmt hier an $H^{\cdot}$ wie an $Zn^{\cdot\cdot}$ in zu starkem Maße. Dann kann es hier zur Abscheidung von Schwamm kommen; dadurch aber wird die Verminderung der Stromdichte, das Verharren von neutral oder basisch gewordenen und zu verdünnten Anteilen der Lösung noch verstärkt, und die Schwammbildung greift schnell um sich, um so mehr, als am Zinkschwamm die Wasserstoffentwicklung viel weniger erschwert ist als am dichten Zink, und daher an jenem auch die Wasserstoffionen des Wassers zur Entladung gelangen, und dadurch die umgebende Lösung basisch wird. Nur wenn man ihre Anfänge rechtzeitig bemerkt, kann man unter Umständen durch vorübergehende Steigerung der Stromstärke und des Säuregehaltes im Elektrolyten den Zinkschwamm wieder mit grauem Zink überwachsen lassen.

Seinem Wesen nach scheint der Zinkschwamm auf einer durch die Abscheidung kleiner Mengen von Zinkoxyd bzw. basischer Zinksalze in der Kristallisation des Zinks hervorgerufenen Störung zu beruhen (vgl. S. 395). Das Zink ist ja nahezu das negativste Metall, welches aus wässeriger Lösung vom Strome regulinisch abgeschieden wird. Deshalb kann hier besonders leicht die Möglichkeit eintreten, daß neben Zinkionen auch Wasserstoffionen des Wassers entladen werden, und dadurch an der Kathode der Elektrolyt basisch wird. Die für das Auftreten des Zinkschwamms günstigen Verhältnisse sind nun in der Tat dieselben, welche in ursprünglich schwach saurer Zinklösung an der Kathode ein Basischwerden des Elektrolyten herbeiführen, also zur Abscheidung von Zinkoxyd oder basischen Salzen Anlaß geben können. Gelangt nämlich aus der Lösung ein Teilchen von einem edleren Metall auf das Zink, so wird an jenem sehr viel leichter als an dem durch seine hohe Ueberspannung die Wasserstoffentwicklung sehr erschwerenden Zink Wasserstoff sich abscheiden. Da aber auch die Wasserstoffionen aus dem Wasser an Metallen von geringer Ueberspannung erheblich leichter entladbar sind als Zinkionen in den Lösungen der einfachen Zinksalze, so werden in der Umgebung solcher Metalle OH' des Wassers in der Lösung verbleiben, und Zinkoxydhydrat wird hier sich abscheiden können, und zwar um so schneller und reichlicher, je mehr ein Metall die Wasserstoffentwicklung erleichtert. So genügt schon die kleinste Menge von Arsen oder Kupfer in der Lösung, um Zinkschwamm hervorzurufen, während Blei und Kadmium, an denen ja der Wasserstoff auch nur schwer entweicht, schon etwas reichlicher vorhanden sein können, und auch dann, zumal bei höherer Stromdichte, noch unschädlich bleiben, wenn sie sich schneller mit Zink wieder bedecken, als bis sie die ersten Mengen Zinkschwamm erzeugt haben.

Da aber auch bei Fernhaltung fremder Metalle der Strom selbst auch aus neutraler Zinklösung immer kleine Mengen $H^{\cdot}$ neben dem Zink entladen würde, muß man zur Vermeidung der Abscheidung von Zinkhydroxyd den Elektrolyten an der Kathode schwach sauer halten. Dadurch wird freilich die $H^{\cdot}$-Entladung zunächst erleichtert. Da sie aber, wie oben schon erörtert (S. 362), bei gesteigerter Stromdichte einen weit stärkeren Potentialanstieg als die Zinkentladung bedingt, so kann sie zu deren Gunsten herabgedrückt werden durch Benutzung höherer kathodischer Stromdichte, wie z. B. 0,01 bis 0,03 Amp./qcm. Der damit verfolgte Zweck kann aber nur erreicht werden, wenn auch die Zinksalzkonzentration des Elektrolyten hoch genug ist, damit auch bei mäßiger Elektrolytbewegung die zur Befriedigung der genannten Stromdichten erforderliche $Zn^{\cdot\cdot}$-Konzentration an der Kathode immer verfügbar ist. Dazu hält man die Lösung etwa 1,5 bis 2,0-normal an Zinksalz (40 bis 60 g Zn in 1 Liter).

Auch der Umstand, daß die Gegenwart solcher Depolarisatoren, welche wie

die freien Halogene bei der Wechselwirkung mit kathodischem Wasserstoff der Lösung $H^{\cdot}$ zuführen, dem Zinkschwamm hinderlich, solche dagegen, welche wie Ammoniumnitrat dabei Basen bilden, ihm förderlich sind, spricht für die angegebene Auffassung. Zu widersprechen schien ihr aber anfangs die Tatsache, daß in stark alkalischer Zinklösung, in welcher ein Ausfallen von Zinkhydroxyd an der Kathode als ausgeschlossen angesehen wurde, zwar anfangs schön graues Zink, bei Fortsetzung der Elektrolyse aber unter allen Umständen Zinkschwamm entsteht, eine Erscheinung, die übrigens auch bei Blei oder Kupfer hervortritt, insofern auch diese Metalle bei bestimmter OH'-Konzentration zur Bildung schwammiger Niederschläge neigen. Man darf aber nicht daran zweifeln, daß in alkalischen Lösungen von Metallhydroxyden, wie den genannten, auch gewisse Anteile von diesen in kolloider Form vorliegen und bei allmählichem Abwandern von OH' aus der Anodennähe immer reichlicher auftreten und in dieser Gestalt in den Kathodenniederschlag eingehen und das Wachstum seiner Kristalle stören können. Aehnliches ist ja (vgl. S. 395) für den Einfluß fremder gelöster Hydroxyde gegenüber der Abscheidung des Silbers aus ammoniakalischer Lösung beobachtet worden. Man darf es daher als wahrscheinlich bezeichnen, daß der Zinkschwamm eine hochdisperse Form von Zinkkristallen nach Art der „schwarzen Metalle" vorstellt, welche durch Adsorption von Zinkhydroxyd eine beträchtliche Beständigkeit erlangt.

Von den zur Vermeidung der Zinkschwammbildung innezuhaltenden oben genannten Bedingungen lassen sich (2) bis (4) auch technisch leicht verwirklichen; sehr viel schwerer aber ist es, der Bedingung (1) im technischen Betriebe zu genügen, die anzuwendenden Zinklösungen nicht nur vor der Elektrolyse auf das peinlichste von edleren Metallen zu befreien, sondern sie auch während der Elektrolyse von solchen dauernd frei zu halten. Die Vollkommenheit, mit der die Durchführung dieser Bedingung gelingt, ist bestimmend für den Erfolg der technischen Elektrolyse von Zinklösungen.

Diese hat man einerseits zur Raffination unreinen, als lösliche Anode angewandten Zinks, andererseits zur Gewinnung des Zinks aus Lösungen seiner Erze mit unlöslichen Anoden vorgenommen.

Die elektrolytische Raffination des gewöhnlichen Handelszinks gelingt in schwach sauer gehaltener Sulfat- oder Chloridlösung mit 0,015 bis 0,018 Amp./qcm und 0,9 bis 1,0 Volt und führt zu völlig arsenfreiem Zink, welches 99,95 % an reinem Metall, im übrigen wesentlich Blei enthält. Geht man von sehr weit gereinigtem Zink aus, so gelingt, wie F. MYLIUS und O. FROMM[1]) zeigten, auf elektrolytischem Wege die Herstellung fast absolut reinen Zinks. Bei Benutzung von Sulfat- oder Chloridlösung ist die Neigung des Kathodenzinks zur Bildung ästeliger Auswüchse bei Abscheidung größerer Zinkmengen leicht störend; man kann sie vermeiden, wenn man sich der Lösung von Zinksilicofluorid ($^1/_1$-normal an Salz, $^1/_{10}$-normal an freier Säure) als Elektrolyten bedient und ihm 0,3 g Gelatine auf 1 Liter zufügt[2]). Technisch ist die Zinkraffination zeitweilig auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz benutzt worden zur Aufarbeitung der bei der Entsilberung von Werkblei nach dem Parkes-Prozeß erhaltenen Zink-Silber-Legierung[3]). Rührt man nämlich zu dem geschmolzenen Werkblei Zink ein, so teilt sich das Silber zwischen die sich nur sehr wenig gegenseitig lösenden Metalle Blei und Zink sehr stark zugunsten des letzteren, welches auf dem Blei schwimmt, von ihm abgeschöpft werden und durch einen Saigerungsprozeß noch an Silber angereichert werden kann. Diese Legierung wurde zu Anoden vergossen, welche auf der genannten Hütte im Durchschnitt 11,32 % *Ag*, 3,13 % *Pb*, 6,16 % *Cu*, 0,24 % *Fe*, 0,51 % *Ni*, Spuren

[1]) A. a. O.
[2]) A. BEYER, Dissert. Dresden 1906, S. 54 u. 55.
[3]) E. HASSE, Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 45, 322 (1897).

von Arsen und Antimon und 78,64 % *Zn* enthielten. Die Elektroden- und Badanordnung war im wesentlichen die der Kupferraffinierie nach dem Multiplensystem: bei 0,008 bis 0,009 Amp./qcm und 5 cm Elektrodenentfernung sowie bei etwa 1/1-normaler Zinksulfatlösung betrug die Badspannung 1,25 bis 1,45 Volt bei 20°. Bei dem Reichtum der Anode an edleren Metallen kann es nicht ausbleiben, daß kleine Mengen von diesen in Lösung gehen. Zur Vermeidung von Schwammbildung wurde daher der Elektrolyt, nachdem er mehrere Bäder durchflossen hatte, über Zinkspäne rieseln gelassen und durch Behälter mit etwas Zinkoxyd geführt, wodurch edlere Metalle und Eisenoxyd ihm entzogen wurden, ehe er — natürlich zuvor schwach angesäuert — wieder in die Bäder zurückkehrte. Der Anodenschlamm bestand im Durchschnitt aus 54,92 % *Ag*, 15,10 % *Pb* und 29,89 % *Cu* und wurde auf Silber verarbeitet, indem er mit Zinkvitriol auf Rotglut erhitzt wurde; dabei bleiben die sehr beständigen Sulfate von Silber und Blei erhalten, diejenigen von Kupfer und Zink aber gehen in Oxyde über. Das Silbersulfat wurde dann aus dem Röstgut ausgelaugt und der Lösung das Silber mittels Eisen entzogen. Jetzt wird allgemein der Zinksilberschaum durch Destillation vom Zink befreit.

Für die Zinkelektrolyse mit unlöslichen Anoden kommen, wie bemerkt, Sulfat- oder Chloridlösung in Betracht. Benutzt man erstere und als Anoden solche aus Superoxyd, so erzeugt der Strom an diesen Sauerstoff und freie Schwefelsäure. Entfernt man die erheblich sauer gewordene Lösung aus den Bädern, stumpft die freie Säure mit Zinkoxyd wieder ab, so kann man den Gehalt des Elektrolyten an Zinksalz und freier Säure konstant halten, sofern man nicht etwa mit dem Zinkoxyd erhebliche Mengen Kalk oder Magnesia in die Lösung einführt. Von diesen ist also das durch Abrösten der Zinkblende erhaltene Zinkoxyd tunlichst frei zu halten[1]), wie überhaupt dieser Abröstung große Sorgfalt zuzuwenden und sie so zu leiten ist, daß das Eisenoxyd schwer, das Zinkoxyd aber tunlichst leicht löslich wird in verdünnter Schwefelsäure, so daß schon beim Auflösen wesentlich nur letzteres in den Elektrolyten geht. Vor der Rückkehr in die Bäder ist dieser dann natürlich wieder in der oben geschilderten Weise durch Behandlung mit Zinkstaub und überschüssigem Zinkoxyd von allen noch vorhandenen Mengen edlerer Metalle gründlichst zu befreien[2]). Als Anoden wurden bei dem ersten in Oberschlesien in Betrieb gesetzten Verfahren Bleibleche angewandt, welche sich ja in der Sulfatlösung alsbald mit Bleisuperoxyd bedecken. Diese Deckschicht ist aber, zumal immer kleine Mengen lösliche Bleisalze bildender Anionen, insbesondere Cl', im Wasser des Elektrolyten zugegen sind, nicht völlig dicht; es gehen sehr leicht anodisch kleine Mengen von $Pb^{\cdot\cdot}$ in Lösung, die aber genügen, um Schwammbildung einzuleiten. Diese Störungen haben das Aufgeben jenes älteren Betriebes mit veranlaßt. Man hat später versucht, die ganz aus Bleisuperoxyd hergestellten Anoden von FERCHLAND (S. 448) zu verwenden. Diese geben allerdings keine störenden Bleimengen mehr an das Bad ab; da sie aber nur stabförmig herzustellen sind, mußten sie zur Gewinnung größerer Anoden reihenweise in Bleifassungen eingelassen werden. Dabei traten aber leicht Uebergangswiderstände an einzelnen Stäben auf, die zu einer Ueberlastung und damit zum Zerspringen anderer Stäbe der gleichen Elektrode führten. Auch insofern bieten die Bleisuperoxydanoden Schwierigkeiten als Mangan, das vielfach in den Zinkerzen vorkommt, mit dem Zinkoxyd in Lösung geht, hier aber auf einfache Weise nicht beseitigt werden kann und an ihnen in Uebermangansäure übergeht. Sind diese Mengen auch meist klein, so können sie doch bei häufiger Wiederbenutzung des gleichen Elektrolyten sich anreichern und dann infolge der

---

[1]) G. NAHNSEN, D. R. P. 77127 (1893).
[2]) Nähere Erfahrungen über die Bedeutung des Röstvorganges und die Laugenreinigung hat C. A. HANSEN mitgeteilt, Chem. Z. 1919, II, 577; 1920, II, 10.

leichten Reduktion der Uebermangansäure an Zink zu sehr bedeutenden Verlusten in der Stromausbeute an Zink führen[1]). Da Mangansuperoxydanoden (S. 448) sich auch in verdünnter Schwefelsäure als beständig zeigen, kann an ihnen auch keine Uebermangansäure durch elektrolytische Oxydation entstehen. Man kann also mit solchen dieser Schwierigkeit begegnen, zugleich aber auch, da diese Elektroden leicht plattenförmig herstellbar sind, die erstgenannten Störungen beseitigen. Durch Einführung der Mangansuperoxydanoden hofft man, daß die Zinkelektrolyse in Sulfatlösung unter wirtschaftlich günstigen Bedingungen erfolgreich durchführbar werden kann. Der für 1 kg *Zn* erforderliche Energieaufwand beträgt in der von Siemens & Halske hierfür durchgearbeiteten Apparatur (nach Art des Multiplensystems der Kupferraffination) 3,4 Kilowattstunden, was bei 80 % Stromausbeute einer Badspannung von 3,4 Volt entspräche.

Bei Anwendung von Chloridlösungen entwickelt sich freies Chlor an der Anode. Diese muß daher hier aus Kohle, am zweckmäßigsten aus Acheson-Graphit bestehen, und der Elektrolyt muß durch Zugabe von Zinkchlorid immer wiederhergestellt werden. In dieses Salz muß hier also die Zinkblende übergeführt werden, eine unter allen Umständen weniger einfache Operation als die Gewinnung des Zinksulfats. Da ferner das Chlor an der Anode abgeleitet werden muß, z. B. zur chlorierenden Röstung von Zinkblende, ist diese mit einem Diaphragma zu umgeben; dadurch wird einerseits die Apparatur teurer und umständlicher als bei der Sulfatelektrolyse, andererseits der Vorteil, daß die Chlorentladung an Kohle ein um mindestens 0,5 Volt geringeres Anodenpotential verlangt als die Sauerstoffentwicklung aus saurer Lösung an Superoxydanoden, durch den Spannungsverbrauch im Diaphragma etwa wieder aufgehoben. Diese Gründe haben neben den obenerwähnten wirtschaftlichen Schwierigkeiten, die der elektrolytischen Zinkgewinnung überhaupt im Wege stehen, dahin geführt, daß die Bemühungen von C. Hoepfner[2]) um die technische Elektrolyse von Zinkchloridlösungen ohne Erfolg geblieben sind.

Gleichgültig nach welcher der beiden Arbeitsweisen Elektrolytzink bisher im Versuchsbetriebe hergestellt wurde, hat es sich durch hohe Reinheit, mindestens 99,95 % *Zn*, ausgezeichnet; die ihm noch verbleibenden Verunreinigungen bestehen zu etwa gleichen Teilen aus Blei und Eisen.

i) Eisen.

In der Metallurgie des Eisens kann die Elektrolyse seiner wässerigen Lösungen nur so weit Bedeutung beanspruchen, als es mit ihrer Hilfe unter bestimmten Bedingungen gelingt, aus Anoden von technischem Eisen durch elektrolytische Uebertragung auf der Kathode ein Eisen von einem auf anderem Wege in technischem Betriebe nicht zu erreichenden Reinheitsgrade herzustellen. Da einem solchen Eisen eine sehr viel größere magnetische Permeabilität und weit geringere Koerzitivkraft (Hysteresis) erteilt werden kann[3]), als dem reinsten

[1]) E. Langguth, D. R. P. 310 846 (1919) sucht diesen Schwierigkeiten dadurch zu begegnen, daß er die Anode mit einem Diaphragma umgibt und die oxydierte Anodenlauge benutzt, um das in die Frischlaugen übergegangene Ferrosulfat in das stark hydrolytisch sich spaltende, Fe_2O_3 abscheidende Ferrisulfat zu verwandeln.

[2]) D. R. P. 85 812 und 86 153 (1895); eine in Fürfurth a. d. Lahn zeitweilig in Betrieb gewesene Anlage nach Hoepfners Verfahren beschreibt E. Guenther a. a. O. u. Metall u. Erz 10, 206 (1913). Auch in der Ammoniaksodafabrik von Brunner, Mond & Co. in England hat man längere Zeit eine größere Anlage nach Hoepfner in Betrieb gehabt, wohl weil hierbei das beim Ammoniaksodaverfahren abfallende Chlorcalcium zur Umwandlung von Zinkkarbonat in Zinkchlorid und Calziumcarbonat Verwendung finden und so auf seinen Chlorgehalt verarbeitet werden kann.

[3]) E. Gumlich, E. T. Z. 1909, 1096; Z. Elektroch. **24**, 372 (1918); M. Breslauer, ebenda 1913, 671, 705, 958; Tr. D. Yensen, Stahl und Eisen **36**, 1256 (1915).

auf anderem Wege bereiteten, da man ferner die Erfahrung gemacht hat, daß Legierungen des kohlenstofffreien Eisens, z. B. mit 5 % Kupfer, sehr hohe chemische Widerstandsfähigkeit besitzen, nicht rosten[1]), und da endlich die große Weichheit des Elektrolyteisens es als Ersatz für das sehr teuer und schwer erhältlich gewordene Kupfer empfahl, so hat man gehofft, daß das Elektrolyteisen, sei es für die Herstellung von Transformatorblechen oder von Ankern und Polschuhen von Dynamomaschinen, sei es für Herstellung von chemischen Apparaten oder gewissen Konstruktionsteilen, ausgedehntere Verwendung finden könne. Aber alle diese Zwecke haben sich auch durch Herstellung bestimmter Eisenlegierungen, Spezialeisensorten, oder durch eine geeignete Wärmebehandlung mit thermisch gewonnenem Eisen, also billiger als mit Elektrolyteisen, erreichen lassen, so daß ein größeres Anwendungsgebiet für dieses außer seiner oben (S. 510) schon erwähnten Benutzung in der Galvanoplastik, noch gefunden werden soll.

Für die Durchführung der elektrolytischen Abscheidung des Eisens aus den Lösungen von Ferrosulfat oder Ferrochlorid gelten ganz ähnliche Gesichtspunkte, wie für die des Nickels[2]). Die bei gewöhnlicher oder tieferer Temperatur der kathodischen Eisenabscheidung entgegenstehenden, hohen Reaktionswiderstände bedingen für diesen Vorgang Kathodenpotentiale (Fig. 96 u. 97, S. 355), bei denen die Entladung der $H^{\cdot}$ des Wassers leicht vor sich geht. Um rein metallische Niederschläge zu erhalten, ist es also nötig, durch eine ganz schwache Ansäuerung, z. B. mit Borsäure oder Bikarbonat, die $H^{\cdot}$-Konzentration dicht an der Kathode über der des Wassers zu halten, oder durch Zusatz von Ammoniumsalzen in den Gleichgewichten $NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$ die Konzentration der bei Entladung der $H^{\cdot}$ des Wassers verbleibenden OH' so niedrig zu halten, daß das Löslichkeitsprodukt $c_{Fe^{\cdot\cdot}} \times (c_{OH'})^2$ des nicht allzu schwer löslichen Ferrohydroxyds nicht überschritten wird. Das dann bei gewöhnlicher oder tieferer Temperatur erhaltene, sehr dichte und glatte, unter Umständen spiegelblanke Eisen enthält, wie wir früher (S. 377 u. f.) schon sahen, stets Wasserstoff, der dem Metall eine große Neigung zum Abblättern erteilt.

Dem begegnet man bei gewöhnlicher Temperatur durch Anwendung sehr kleiner Stromdichten, bei denen der Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens verhältnismäßig niedrig gehalten wird. So gibt z. B. eine Lösung von 20 % $FeSO_4$, $7\,H_2O$ und 5 % $MgSO_4$, $7\,H_2O$, welche auf 1,5 Liter mit 5 g $NaHCO_3$ angesäuert ist, nach eingetretener Klärung und unter der ihre Oberfläche lackartig abschließenden Schutzschicht von Eisenoxyduloxydhydrat gegenüber einer Anode aus weichstem Flußeisen bei $D_K = 0{,}002$, besonders aber bei 0,0009 Amp./qcm, ein sehr schön silberhelles, völlig glattes, namentlich im letzteren Falle schön kristallines Eisen mit nur 0,003 % Wasserstoff.[3]) Ebenso können aus einer neutralen Lösung von 10 bis 12 % kristallisiertem Ferroammonsulfat bzw. einer entsprechend zusammengesetzten Ferroammonchloridlösung bei $D_K = 0{,}002$ Amp./qcm feste und glatte Eisenniederschläge von beträchtlicher Dicke mit etwa 0,01 % Wasserstoff hergestellt werden[4]). Auch das oben (S. 510) beschriebene, von KLEIN herrührende Verfahren zur Verstählung von Galvanos aus einer Magnesiumsulfat enthaltenden Ferrosulfatlösung gibt mit $D_K = 0{,}002$ Amp./qcm schön gleichmäßige, dichte Eisenniederschläge, die aber hier 0,05 % Wasserstoff enthalten und diesem ihre große Härte verdanken.

Zur Herstellung größerer Eisenmengen sind solche Arbeitsweisen wegen ihres großen Zeiterfordernisses unzweckmäßig. Bei höherer Stromdichte aber tritt die

---

[1]) W. PFAUHAUSER, Z. Elektroch. **20**, 439 (1914).

[2]) F. FOERSTER, Abhdlg. d. Buns.-Ges. **2** (1909).

[3]) S. MAXIMOWITSCH, Z. Elektroch. **11**, 52 (1905); A. RYSS und A. BOGOMOLNY, ebenda **12**, 697 (1906]; H. LEE, Dissert. Dresden 1906, S. 51.

[4]) VARRENTRAPP, Dingl. Journ. **178**, 152 (1868); A. SKRABAL, Z. Elektroch. **10**, 749 (1904); HICKS und O'SHEA, ebenda **2**, 406 (1895); H. LEE, a. a. O. S. 54—60.

Neigung des Elektrolyteisens zum Abblättern alsbald in den Vordergrund. Andererseits geht bei gesteigerter Temperatur der Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens und damit seine Neigung zum Abblättern stark zurück. Man kann daher gute Eisenniederschläge auch bei höherer Stromdichte, also dickere Eisenschichten auch in kürzerer Zeit, erhalten, wenn man gleichzeitig höhere Temperatur zu Hilfe nimmt.[1])

Benutzt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Ferroammonsulfatlösung als Elektrolyten, so bedarf es nur einer Temperatur von 30°, um mit $D_K = 0{,}01$ Amp./qcm beliebig dicke, gleichförmige Platten von Eisen galvanisch niederzuschlagen.[2]) Diese enthalten aber außer etwa 0,009% Wasserstoff noch 0,015% Kohlenstoff, wenn die Anoden davon 0,05% enthielten, und ferner kleine Mengen Schwefel, Phosphor und Silicium, welche, wie oben (S. 384) schon erörtert wurde, hier, wie übrigens auch bei den vorgenannten Arbeitsweisen, aus den Anoden in das Kathodeneisen übergehen. Von diesen bildet der Kohlenstoff die hauptsächlichste Verunreinigung; seine Menge wird, ganz ähnlich der des Wasserstoffs, um so kleiner, je höher die Temperatur ist, steigt aber mit zunehmender Stromdichte.[3]) Will man diese noch erheblich weiter steigern, als es bei dem eben beschriebenen Verfahren geschah, so muß man Temperaturen von 70 bis 90° anwenden; dazu ist man auch stets genötigt, wenn man an Stelle der Ammoniumdoppelsalze Lösungen der billigeren, einfachen Ferrosalze anwenden will. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte, etwa 6 bis 7 g *Fe* in 100 ccm enthaltende Ferrosulfatlösung gibt, wenn sie etwa 0,01-*n*-sauer und 70° warm gehalten wird, bei $D_K = 0{,}02$ Amp./qcm ein dichtes und glattes, feinkristallines Eisen mit 0,009% *H*, bei 90° von nur 0,004% *H*, welches aber auch dann immer noch hart und spröde ist. Immerhin aber gelingt es auf solche Weise, Elektrolyteisen in dickeren Platten in verhältnismäßig kurzer Zeit herzustellen, wenn man dabei dafür Sorge trägt, daß nicht durch hartnäckig an der Kathode haftende Wasserstoffblasen der Eisenniederschlag ungleichförmig wird; hierfür genügt z. B. ein aus mehreren feinen Spitzen längs der Kathode emporgeblasener Luftstrom.[4])

Will man ein wesentlich reineres, vor allem von Wasserstoff freieres Elektrolyteisen erhalten, so ist dazu eine weitere Herabsetzung des Kathodenpotentials erforderlich. Außer der Temperatursteigerung hat man als ein hierfür geeignetes Mittel die Steigerung der Ferrosalzkonzentration der Lösung. Bei Verwendung des Sulfats ist man in dessen bei obigem Verfahren benutzter Konzentration schon nahe an die zulässige Grenze gekommen, wenn man nicht etwa Lösungen benutzen will, die nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur starke Kristallausscheidungen geben würden; denn eine bei 20° gesättigte Ferrosulfatlösung enthält kaum 8% *Fe*. Sehr viel leichter löslich, zu etwa 22% *Fe* bei 20°, ist Ferrochlorid. Aus einer solchen Lösung erhält man in der Tat bei 70° ein besonders glattes, feinkörniges Eisen selbst mit $D_K = 0{,}04$ Amp./qcm, und zwar ohne daß der Elektrolyt einer Ansäuerung bedarf[5]), obgleich an sich der Ersatz des Sulfats durch das Chlorür keinen besonderen Vorteil bietet, wie das aus 7% *Fe* enthaltender Eisenchlorürlösung abzuscheidende Eisen dartut. An Stelle der Lösungen des Ferrochlorids haben sich auch solche des Ferroperchlorats als ein zweckmäßiger Elektrolyt erwiesen, zumal sie sich durch einen in ihnen erzeugten Niederschlag von Ferrihydroxyd besonders leicht reinigen lassen[6]).

[1]) F. Foerster, Z. Elektroch. **4**, 163 (1897).
[2]) C. F. Burgess und C. Hambuechen, Electroch. Ind. **2**, 184 (1904); H. Lee, a. a. O. S. 62; R. Amberg, Z. Elektroch. **14**, 326 (1908).
[3]) H. Lee, a. a. O. S. 21.
[4]) H. Lee, a. a. O. S. 64; A. Pfaff, Z. Elektroch. **16**, 217 (1910).
[5]) E. Merck, D. R. P. 126839 (1900); R. Amberg, a. a. O.; A. Pfaff, a. a. O.
[6]) E. Merck, D. R. P. 309183 (1918).

Will man nun zugleich auch die Temperatur noch soweit wie möglich steigern, so muß man der schon die technische Anwendung 90° heißer Lösungen sehr erschwerenden, starken Wasserverdampfung tunlichst vorbeugen. Dies geschieht, indem man durch Zugabe leicht löslicher Salze zur Ferrochloridlösung deren Dampfspannung stark herabsetzt. Nimmt man als solche Salze Chlorcalcium oder Chlormagnesium, z. B. 500 g $CaCl_2$ neben 450 g $FeCl_2$ und 750 g Wasser, so kann, wie F. Fischer gefunden hat und die Langbein-Pfanhauserwerke weiter ausgearbeitet haben[1]), bei 90—110° und mit Stromdichten von 0,1, ja bis 0,2 Amp./qcm ein Eisen erhalten werden, das durch große Gleichförmigkeit ausgezeichnet ist[2]). Die genannten Salze haben aber die unliebsame Eigenschaft, aus ihren konzentrierten, heißen Lösungen über den Gefäßrand hinauszukriechen. Das kann, wie die Langbein-Pfanhauserwerke gefunden haben, vermieden werden, wenn man Chlornatrium als Zusatz zum Eisenchlorür benutzt, dessen starke, salzreiche Lösungen übrigens auch in der Hitze vom Luftsauerstoff nicht in störendem Maße verändert werden. Die Langbein-Pfanhauserwerke haben es erreicht, nach diesem Verfahren Elektrolyteisen in ebenen und dichten Platten bis zu 1 cm Stärke darzustellen, aus 90° bis 100° heißer, an $FeCl_2$ und $NaCl$-reicher Lösung mit D_K von etwa 0,1 Amp./qcm. In solchem Eisen fand Wüst außer Wasserstoff an Verunreinigung von bestimmbarer Menge nur 0,001 % S [3]). Die genannten Arbeitsbedingungen finden auch bei der Herstellung von Eisenklischees Verwendung. Das so erhaltene Eisen ist, wenn es nur in etwa papierdünner Schicht abgeschieden wird, von hoher Geschmeidigkeit; auf polierter Kathode niedergeschlagen, ist seine dieser zugewandte Seite spiegelblank und behält ihren Glanz an trockener Luft jahrelang unvermindert. Dickere Schichten zeigen sich gröber kristallin) und lassen sich bei öfterem Hin- und Herbiegen zerbrechen. Das rührt, obwohl ein sehr kleiner Wasserstoffgehalt auch jetzt noch im Eisen bleibt, aber grade auch in den ersten Schichten nicht fehlt, wohl daher, daß ähnlich, wie es oben (S. 386) für die Kupferabscheidung dargetan wurde, bei fortschreitendem Dickenwachstum die Elektrolytmetalle gröber kristallin werden. Glüht man das Elektrolyteisen aber, zweckmäßig im Vakuum, aus, so verliert es seine Brüchigkeit und nimmt neben großer Weichheit erst die oben erwähnten günstigen magnetischen Eigenschaften sowie einen hohen Grad von Zähigkeit und Geschmeidigkeit an.

Das Ausglühen bei mindestens 950° [5]) entfernt auch den letzten Wasserstoffgehalt. Daneben bewirkt es hier wie bei anderen Sorten des Elektrolyteisens folgendes:

Wie schon bemerkt, geht stets auch eine gewisse Menge Kohlenstoff in das Elektrolyteisen über; auch bei Benutzung des hoch konzentrierten, dem kolloiden Zustande, in dem der Kohlenstoff von der Anode nach der Kathode gelangt, ungünstigen Elektrolyten ist zwar seine Menge meist sehr klein, aber doch noch nicht immer ganz verschwindend. Wird nun solches Elektrolyteisen auf Glühtemperatur im Vakuum erhitzt, so gibt der Kohlenstoff zusammen mit dem Wasserstoff und dem am Elektrolyteisen niemals ganz fehlenden Oxyd das Wassergasgleichgewicht $H_2 + CO_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ und wird dadurch mindestens zu einem erheblichen Teile verflüchtigt[6]). Das Ausglühen im Vakuum bedeutet also beim Elektrolyteisen stets eine Reinigung; sie dürfte die Steigerung

---

[1]) Z. Elektroch. **15**, 595 (1909); D. R. P. 212994 (1908); 228893, 230876, 233722 (1909).

[2]) Ein solches Eisen hat schon C. Hoepfner im Jahre 1895 aus heißer sehr konzentrierter Ferrosulfatlösung hergestellt (Z. Elektroch. **18**, 233 [1912]), aber seine Verwertbarkeit nicht erkannt.

[3]) Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens **204**, 14 (1918).

[4]) W. E. Hughes, Trans. Farad. Soc. März 1921.

[5]) J. Cournat, Compt. rend. **171**, 170 (1920).

[6]) R. Lenz, Ann. Phys. [2] Ergänzungsbd. **5**, 242 (1871); H. Lee, a. a. O., S. 67.

der Weichheit und die Verbesserung der magnetischen Eigenschaften bedingen. Die Erhöhung der Zähigkeit aber dürfte wohl hauptsächlich auf einer Selbstverschweißung der Eisenkriställchen beruhen.

Bei den vorbeschriebenen Verfahren ist man auf Herstellung möglichst dichter und glatter Eisenniederschläge bedacht gewesen. Im Gegensatz hierzu steht ein Verfahren der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft[1]), bei dem auf ein pulverförmiges Elektrolyteisen hingearbeitet wird. Solches erhält man bei hoher Stromdichte aus verdünnter Lösung bei gewöhnlicher oder noch höherer Temperatur, z. B. mit $D_K = 0{,}1$ Amp./qcm aus einer Lösung 3 % $FeCl_2$ und 10 % NH_4Cl; dabei wird ein Eisenpulver von großer Reinheit abgeschieden.

k) Andere Metalle.

Im Anschluß an die voraufgehenden Abschnitte, welche industriell angewendete oder angestrebte Verfahren behandelten, sollen noch einige Erfahrungen hier angereiht werden, welche sich auf die elektrolytische Reinigung oder Gewinnung anderer, nur im kleinen technischen Maßstabe oder nur im Laboratorium hergestellter Metalle beziehen.

Der Möglichkeit, Chrom aus seiner Chlorid- oder Sulfatlösung mit hoher Stromdichte abzuschneiden, wie des Umstandes, daß dabei sehr leicht abblätterndes Metall erhalten wird, wurde oben (S. 367 u. 381) schon gedacht. Dichte und festhaftende, freilich nur dünne Ueberzüge von Chrom, die wegen ihrer Härte galvanotechnische Verwertbarkeit besitzen, erhält man[2]), wenn man neben Chromsulfat dem Elektrolyten Chromsäure zusetzt, die wahrscheinlich durch Verminderung der Wasserstoffbeladung das Abblättern des Chroms verhindert. Eine Lösung mit 12 % $Cr_2(SO_4)_3$ und 13 % CrO_3, in der man zugleich 11 % Cr_2O_3 löst, ist ein geeigneter Elektrolyt, aus dem man gegenüber Bleisuperoxydanoden schöne Chromüberzüge zu erhalten vermag.

Das Kobalt ist aus seinen Sulfat- und Chloridlösungen noch leichter und mit noch besserer Ausbeute abzuscheiden als das Nickel; die dabei zu berücksichtigenden Gesichtspunkte sind für beide Metalle die gleichen; vgl. auch S. 494.

Hochreines Mangan kann man durch Elektrolyse gewinnen, wenn man eine durch ein Diaphragma von der Anode getrennte 6—7-n-$MnCl_2$-Lösung, die 1,5-n durch NH_4Cl und 0,1-n durch HCl ist, mit 0,2 Amp./qcm unter lebhafter Rührung bei etwa 30° elektrolysiert. Die Stromausbeute beträgt 50 bis 60 %, der Reinheitsgrad 99,9—100 %. Eine Folge der hohen Stromdichte ist eine starke Neigung des Metalles, an den Rändern der Kathode ästelig auszuwachsen; man begegnet ihr, indem man die Kathode den ganzen Querschnitt der Zelle ausfüllen läßt. Dann erhält man das Mangan als glatten, kleinkristallinen Niederschlag, der sich als zusammenhängendes Blech von der Kupferkathode entfernen läßt[3]).

Das Kadmium[4]) kann durch elektrolytische Raffination sehr vollkommen gereinigt werden. Aus seiner Sulfatlösung scheidet es sich in fast silberweißer, dichter, aber deutlich kristalliner Schicht ab, welche noch mehr als das Zink dazu neigt, ästelig auszuwachsen; auch beim Kadmium besteht, freilich viel weniger als beim Zink, die Gefahr der Schwammbildung, welche hier auf denselben Wegen wie dort vermieden werden kann. Man elektrolysiert also unter lebhafter Bewegung eine etwa 1,0-normale, durch freie Säure etwa 0,1-normale Kadmiumsulfatlösung bei 0,005 bis 0,02 Amp./qcm mit Anoden aus technischem

---

[1]) D. R. P. 316 748 (1916).

[2]) F. Salzer, D. R. P. 221 472 (1907); 225 769 (1909).

[3]) Nach noch nicht veröffentlichten, von G. Grube und seinen Mitarbeitern ausgeführten Versuchen.

[4]) F. Mylius und R. Funk, Z. anorg. Ch. **13**, 157 (1896).

Kadmium und gewinnt bei Anwendung von ursprünglich reinem Elektrolyten ein Metall, welches kaum noch 0,001 % metallische Verunreinigungen enthält.

In sehr viel glatterer und dichterer Gestalt als aus Sulfatlösungen kann man das Kadmium ähnlich dem Blei (S. 539) aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung ausscheiden. Man gibt dazu einer Lösung von 10 % Kieselfluorwasserstoffsäure durch Kadmiumsulfat einen Gehalt von 30 g *Cd* im Liter, fügt ihr 0,02 % Gelatine hinzu und elektrolysiert mit 0,01 Amp./qcm[1]).

Für die Gewinnung von Thallium[2]) wird am zweckmäßigsten die Elektrolyse seiner Sulfatlösung gebraucht. Das aus dem wässerigen Auszug des thalliumhaltigen Flugstaubes durch Kochsalz abgeschiedene Thalliumchlorür wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, dessen annähernd gesättigte Lösung — nötigenfalls nach nochmaliger Fällung des Chlorürs und dessen Umwandlung in Sulfat — unter Benutzung einer Platinanode und einer Kupferkathode mit einer Stromdichte von etwa 0,015 Amp./qcm elektrolysiert wird. Das Metall scheidet sich in großen, glänzenden Blättern und Nadeln ab, welche nach der Anode hinüberzuwachsen neigen, aber daran leicht verhindert werden, wenn man zwischen den Elektroden ein Rührwerk gehen läßt; die Benutzung von kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung führt hier nicht zur Gewinnung dichten Metalles. Die Thalliumsulfatlösung muß von Anfang an etwas freie Schwefelsäure enthalten, da sonst das an der Anode entstehende Thallisulfat durch Hydrolyse zuviel Thalliumsesquioxyd gibt; das im Elektrolyten entstandene Thallisulfat reduziert man durch Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd, und dann kann die Abscheidung des Metalles bis auf sehr kleine Reste desselben durchgeführt werden. Es zeugt für die beträchtliche Ueberspannung, welche der Wasserstoff an dem erheblich unedlen Thallium besitzt, daß bei der beschriebenen Elektrolyse reichliche Mengen von ihm erst auftreten, wenn der Thalliumgehalt der Lösung fast erschöpft ist. Das auf der Kathode abgeschiedene Thallium wird erst unter Wasser, dann zwischen Papier zusammengepreßt, unter Cyankalium zusammengeschmolzen, und der Regulus unter Wasser aufbewahrt.

Auch die Darstellung blanker Ueberzüge von Indium gelingt leicht durch Elektrolyse seiner Salzlösungen[3]), und auch für die Abscheidung des Galliums ist man auf die Elektrolyse seiner Lösungen angewiesen. Man kann dabei seine Lösung in Natronlauge benutzen[4]) oder seine schwach angesäuerte Sulfatlösung[5]), in der man auch durch richtige Abstufung der $H^{\cdot}$-Konzentration und der Stromdichte die vollständige Trennung von dem leichter und bei höherem Säuregehalt abzuscheidenden Indium erreicht[6]).

4. Gewinnung von Metallverbindungen aus löslichen Anoden.

Die Möglichkeit, durch elektrolytische Auflösung von Anoden Metallionen beliebigen, im Elektrolyten vorhandenen Anionen entgegenzuführen, wird in mannigfaltiger Weise zur elektrolytischen Herstellung von Metallverbindungen benutzt. Unter Umständen führt dieser Weg zu Körpern, welche, wie das Plumbisulfat, auf andere Weise bisher nicht darzustellen sind.

Wird eine lösliche Anode in der Lösung eines Alkalisalzes benutzt, mit dessen Anionen das Anodenmetall lösliche Salze bildet, so entweicht, während die Anode sich löst, an der Kathode Wasserstoff, und es verbleiben hier so viel

[1]) H. Senn, Z. Elektroch. **11**, 236 (1905).
[2]) F. Foerster, Z. anorg. Ch. **15**, 71 (1897); G. Zerbes, Z. Elektroch. **18**, 619 (1912).
[3]) A. Thiel, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 175 (1904).
[4]) Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch, Compt. rend. **86**, 475 (1878); H. S. Uhler und Ph. E. Browning, Am. Jour. Science **42**, 389 (1916).
[5]) L. M. Dennis und J. A. Bridgeman, Jour. Am. Chem. Soc. **40**, 1531 (1918).
[6]) Th. W. Richards und S. Boyer, Jour. Am. Chem. Soc. **41**, 133 (1919).

Hydroxylionen, als der von der Anode ausgegangenen Metallmenge äquivalent sind. Treffen beide im Elektrolyten zusammen, so fallen unlösliche Hydroxyde aus, während der Elektrolyt neutral wird. Da hier diese Niederschläge ganz allmählich und ohne jeden Ueberschuß eines der reagierenden Stoffe entstehen, fallen sie besonders rein aus. Aus Kupferanoden kann man so in Alkalinitratlösung Kupferhydroxyd, in Alkalichloridlösung Kupferhydroxydul (s. S. 414), aus Nickelanoden Nickelhydroxyd, aus Zinnanoden Orthozinnsäure in leicht auswaschbarer Gestalt darstellen[1]. In der Wahl der Zeit, in der eine gewisse Niederschlagsmenge entsteht, also der Stromstärke, und in der Wahl der Konzentration des Elektrolyten und der Temperatur hat man dabei die Möglichkeit, den Dispersitätsgrad der Niederschläge zu beeinflussen[2].

Sind im Elektrolyten von vornherein Alkalisalze mit solchen Anionen vorhanden, welche mit dem Anodenmetall schwer lösliche Niederschläge geben, so entstehen diese alsbald, wenn aus der Anode der Strom Metallionen in Lösung führt, während in dieser das an der Kathode entstehende Alkalihydrat sich anreichert. Wenn die Niederschläge unmittelbar an der Anode entstehen, überziehen sie diese gewöhnlich als Deckschichten, welche, wie früher (S. 416) dargetan, das weitere Inlösunggehen der Anode verhindern. Wir lernten aber auch schon einen Weg kennen, durch den man die Entfernung, in welcher der Niederschlag von der Anode entsteht, so weit vergrößern kann, daß er diese nicht mehr umkleidet, sondern regelmäßig an ihr herab auf den Boden des Elektrolysiergefäßes niedersinkt. Dieses Mittel besteht darin, daß man neben den das Anodenmetall fällenden auch solche Alkalisalze im Elektrolyten löst, mit deren Anionen das Metall lösliche Salze bildet.

Auf dieser Grundlage ist von C. Luckow[3]) ein Verfahren für die elektrolytische Herstellung von basischem Bleikarbonat und von Bleichromat, also von Bleiweiß und Chromgelb, aus Bleianoden durchgebildet worden. Als Elektrolyt dient eine verdünnte, zweckmäßig 1,5prozentige Lösung von Alkalisalzen, von denen 80 bis 90 % aus dem „Lösungssalz", dem Natriumchlorat, und 20 bis 10 % aus dem „Fällungssalz", Soda oder Natrium- (bzw. Kalium)chromat, bestehen. Bei einer Stromdichte von 0,002 bis 0,005 Amp./qcm wird bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Bleielektroden mit etwa 1,4 Volt elektrolysiert. Dabei rollt von den sich ganz blank haltenden Anoden der feinpulvrige Niederschlag von Bleikarbonat bzw. -chromat dauernd herab. Führt man ferner in dem Maße, wie gleichzeitig freies Alkali sich bildet, d. h. also auch in dem Maße, wie das Bleisalz ausfällt, die von diesem gebundene Säure, also Kohlensäure bzw. Chromsäure, zu, so gelingt es, dauernd das Fällungssalz zu ersetzen und dadurch den Elektrolyten auf konstanter Zusammensetzung zu halten. Soll Bleiweiß, basisches Bleikarbonat, 2 $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, gewonnen werden, so ist die Zufuhr der mit Luft verdünnten Kohlensäure so zu regeln, daß der Elektrolyt immer eine geeignete Hydroxylkonzentration behält. Technisch geschieht dies in der Weise, daß das Elektrolysiergefäß ein als Spitzkasten ausgebildeter Holzbottich ist, auf dessen Boden sich der Niederschlag ansammelt. Mit diesem läuft der Elektrolyt zu einer Filteranlage ab, von der das Filtrat einem Hochbehälter zugeführt wird und hier einem Kohlensäurestrom entgegenrieselt, um dann zu den Bädern zurückzukehren. Das erhaltene Bleiweiß soll von ebenso schöner Deckkraft und nicht teurer sein als das Kammerbleiweiß, dessen Herstellung aber in höherem Grade als die elektrolytische die Gefahr der Staubvergiftung der Arbeiter mit sich bringt.

Für das Gelingen des Verfahrens ist, wie früher schon begründet wurde (S. 418), die Benutzung der Lösungssalze in dem angegebenen großen Ueber-

[1]) R. Lorenz, Z. anorg. Ch. **12**, 436; vgl. auch ebenda 442 (1896).
[2]) V. Kohlschuetter und J. L. Tuscher, Z. anorg. Ch. **111**, 206 u. ff. (1920).
[3]) D. R. P. 91 707 (1894); Z. Elektroch. **3**, 482 (1897).

schusse erforderlich, und ebenso ist die Anwendung einer kleinen Stromdichte von Bedeutung. Vermindert man unter Konstanthaltung der Gesamtsalzkonzentration des Elektrolyten allmählich das Lösungssalz, oder steigert man die Stromdichte weit über 0,005 Amp./qcm hinaus, so rollen, wie M. LE BLANC und E. BINDSCHEDLER[1]) und A. ISENBURG[2]) gezeigt haben, die Bleiniederschläge nicht mehr von selbst von der Anode ab, sondern überziehen diese in dichter Schicht; je mehr das Lösungssalz zurücktritt, um so dichter an der Anode entsteht die Fällung und umkleidet sie als Deckschicht, und um so eher nimmt das Blei dadurch mechanische Passivität an, überzieht sich mit Bleisuperoxyd und wird zur unlöslichen, Sauerstoff entwickelnden Anode.

Andererseits benutzt man die Bildung von Deckschichten zur anodischen Ueberführung von Blei in Plumbisulfat $Pb(SO_4)_2$. Dieses Salz entsteht ja immer bei anodischer Polarisierung von Blei in Schwefelsäurelösungen, da der poröse Ueberzug des dabei zunächst aus dem Blei sich bildenden Plumbosulfats $PbSO_4$ die Stromdichte an den jeweils freiliegenden Stellen der Anode so steigert, daß das für die Oxydation dieses Salzes zu Plumbisulfat erforderliche Potential erreicht wird. Wendet man eine Schwefelsäurekonzentration an, die genügt, um die große Neigung des Plumbisulfats zur Hydrolyse $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4$ sich nicht betätigen zu lassen, so reichert es sich in der Lösung an und scheidet sich schließlich als weißes Pulver ab. In einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 bis 1,8 kann man daher, wie K. ELBS und F. FISCHER[3]) fanden, aus Bleianoden bei guter Kühlung mit Stromausbeuten bis zu 70% Plumbisulfat herstellen. In ähnlicher Weise entstehen aus hoch konzentrierter Chromsäure- oder Phosphorsäurelösung die Plumbisalze dieser Säuren[4]).

In Salzsäure geht eine Bleianode, da das Bleichlorid nicht allzu schwer löslich ist, also erst in einiger Entfernung von der Anode sich abscheiden kann, bei nicht zu großer Stromdichte glatt unter Bildung von Plumbochlorid in Lösung. Da aber diese Lösung leicht Chlor absorbiert und dadurch das Bleichlorid in die interessante, bei größerer Salzsäurekonzentration ziemlich beständige Plumbichlorwasserstoffsäure H_2PbCl_6 übergeht: $PbCl_2 + 2HCl + Cl_2 = H_2PbCl_6$, so hat K. ELBS[5]) für diese eine sehr bequeme, elektrolytische Darstellung ausgearbeitet, welche darin besteht, daß man zwei Anoden anwendet, eine am Boden der Zelle befindliche Kohlenplatte und eine über ihr hängende Bleianode. Führt man jeder von ihnen etwa die gleiche Strommenge zu, so strömen von beiden Anoden die nach obiger Gleichung erforderlichen Mengen von gelöstem Bleichlorid und Chlor einander entgegen, und es entsteht, wenn die Kathode durch ein Diaphragma abgetrennt ist, mit einer Stromausbeute von 70 bis 80% bei 10°, und bei $D_A = 0{,}006$ bis 0,008 Amp./qcm an der Bleianode und $D_A = 0{,}04$ Amp./qcm an der Kohle, Plumbichlorwasserstoffsäure, wenn man auf 1 Liter des aus Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,18 bestehenden Elektrolyten 20 bis 25 Amp./Std. entsendet. Durch Zusatz der Chlorhydrate von Basen, wie Ammoniak, Pyridin, Chinolin, fallen deren kristallisierte, schwer lösliche Salze mit Plumbichlorwasserstoffsäure, z. B. $(NH_4)_2PbCl_6$, aus dem Elektrolyten aus.

Eine Verbindung, bei deren Herstellung man sich mit Vorliebe der elektrolytischen Auflösung einer Metallanode bedient, ist die Eisensäure, deren tiefrot gefärbte Alkalisalze R_2FeO_4 durch Elektrolyse von Kalilauge mit einer Anode aus Gußeisen zuerst von J. C. POGGENDORFF[6]) erhalten wurden. Sie entstehen

[1]) Z. Elektroch. 8, 255 (1902).
[2]) Ebenda 9, 275; vgl. auch G. JUST, ebenda 9, 547 (1904).
[3]) Z. Elektroch. 7, 343 (1900).
[4]) K. ELBS und R. NUEBLING, Z. Elektroch. 9, 780 (1903).
[5]) Z. Elektroch. 8, 512 (1902); 9, 776 (1903).
[6]) Ann. Phys. [2] 54, 161 (1841).

aber auch aus Stahl oder Weicheisen wie aus Elektrolyteisen, sowie, und zwar günstiger, in Natronlauge. Mit steigender Temperatur steigt die Stromausbeute, ebenso — freilich nur bis zu einem Optimum — mit der Stromdichte. Dabei tritt aber (vgl. S. 424) mit fortschreitender Elektrolyse eine immer stärker werdende Neigung der Eisenanode zur Sauerstoffentwickelung, also eine allmähliche Verschlechterung der Stromausbeute ein. Dem kann man, wie F. Haber und W. Pick [1]) gezeigt haben, durch zeitweise kathodische Polarisierung der Eisenelektrode wirksam begegnen, so daß mit Hilfe dieser Maßnahme bei 60 bis 70° in *NaOH* vom spezifischen Gewicht 1,42 das Ferrat mit hoher Stromausbeute erhalten werden kann. Bei seiner Anreicherung aber tritt bei dieser Temperatur allmählich seine große Zersetzlichkeit hervor: es zerfällt unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Ferrihydroxyd. Um diesen Zerfall zu verhindern und eine reine, möglichst konzentrierte Ferratlösung zu erhalten, muß man bei weniger hoher Temperatur, zweckmäßig bei 35° bis 40° arbeiten. Dann aber ist die Stromausbeute eine ungünstige; sie kann aber, wie G. Grube und H. Gmelin [2]) gefunden haben, bei dieser Temperatur verdoppelt werden, wenn man die von Haber und Pick benutzte Arbeitsweise dadurch besonders wirksam gestaltet, daß man über den elektrolysierenden Gleichstrom noch Wechselstrom von etwa der 1½fachen Stärke lagert. Benutzt man zugleich möglichst starke Natronlauge, um auch dadurch der hydrolytischen Zersetzung $2\,Na_2FeO_2 + 5\,H_2O \rightleftarrows 4\,NaOH + Fe(OH)_3 + 3\,O$ tunlichst entgegenzuwirken, so kann man die Anreicherung an Ferrat bis zur Kristallisation des Na_2FeO_4 treiben. Umschließt man die Kathode mit einer Tonzelle, umgibt diese mit einer zylindrischen Anode, die man zweckmäßig kathodisch vorpolarisiert, und benutzt Gleichstrom von 0,023 Amp./qcm und Wechselstrom von 0,036 Amp./qcm, so kann man bei 35 bis 40° 40 prozentige Natronlauge mit Na_2FeO_4 sättigen. Beim Kochen geht eine solche Natriumferratlösung unter Sauerstoffentwicklung in farbloses Natriumferrit $Na_2Fe_2O_4$ über, welches beim Stehen der erkalteten Lösung in weißen Kristallen sich abscheidet und durch Wasser äußerst leicht unter Abscheidung von braunem Eisenhydroxyd hydrolytisch gespalten wird.

5. Angriff von Eisen in der Erde durch vagabundierende Ströme.

In ungewollter Weise kommen durch die aus den Schienen elektrischer Bahnen austretenden Ströme elektrolytische Wirkungen an in der Erde liegenden Metallteilen vor, insbesondere an den eisernen Röhren der Gas- und Wasserleitungsnetze unserer Städte. Zum Betriebe der meisten städtischen Straßenbahnen dient Gleichstrom von einigen Hundert, z. B. 500 Volt; gewöhnlich führt der über dem Boden ausgespannte Draht den positiven Strom von der Zentrale herzu, und durch die Schienen fließt dieser zur Zentrale zurück. Da die Schienen auf dem Straßendamm aufliegen, und dieser und noch mehr das darunter liegende Erdreich immer mehr oder weniger mit verdünnten Salzlösungen durchtränkt sind, also eine elektrolytische Leitfähigkeit aufweisen, so müssen stets aus den Schienen gewisse, natürlich nur sehr kleine Anteile des Stromes austreten und neben und unter den Schienen hin den Erdboden durchfließen. Die Richtung dieser „vagabundierenden" Ströme muß der des Hauptstromes parallel sein, der positive Strom also auch in der Erde von den äußeren Teilen des Leitungsnetzes aus in der Richtung nach der Zentrale fließen. Kurz vor der Zentrale werden jedenfalls erhebliche Anteile dieser Ströme wieder in die Schienen eintreten, um auf diesem Wege mit dem Hauptstrome zur Stromquelle zurückzugelangen.

---

[1]) Z. Elektroch. 7, 215 (1900) u. 713 (1901).
[2]) Z. Elektroch. 26, 153 (1920).

Treffen diese Ströme im Erdboden auf Metalle, so werden diese, sofern sie nicht gegen den Boden isoliert sind, sich als Mittelleiter in den Stromkreis einschalten können. In solcher Weise werden die unter den von den elektrischen Bahnen befahrenen Straßen liegenden Netze eiserner Gas- und Wasserleitungen wirken. Denn wenn diese auch meist mit einem Schutzanstrich aus Teer oder Asphalt überzogen sind, so wird dieser doch bei der meist üblichen Auftragungsart[1]) sehr bald so rissig, daß das Eisen an vielen Stellen bloßliegt, eine Isolation der Rohre gegen den feuchten Boden damit nicht erreicht wird. Es werden also die vagabundierenden Ströme — wenn wir wieder die Richtung des positiven Stromes betrachten — in die unter den Fernteilen des Bahnnetzes liegenden Teile der Rohrnetze ein-, und aus den der Zentrale naheliegenden Teilen austreten können, sofern sie die dazu erforderliche Spannung besitzen. Die Stelle, an der der positive Strom aus einem Elektrolyten in ein Metall eintritt, ist eine Kathode, die, wo er austritt, eine Anode. Es müssen also die der Zentrale fernliegenden Teile des Rohrnetzes als Kathode, die ihr naheliegenden als Anode gegenüber den sie umgebenden Bodenflüssigkeiten wirken, wenn sie von den vagabundierenden Strömen durchflossen werden. Dazu muß der dem kathodisch polarisierten Rohrteil gegenüber liegende Schienenteil Anode werden und umgekehrt. Ueber die Spannung zwischen Schiene und Rohr, die hierzu mindestens erforderlich ist, erhalten wir bei Betrachtung der elektrochemischen Vorgänge Auskunft, welche in der elektrolytischen Flüssigkeit an den Elektroden stattfinden können.

Der den Boden durchsetzende Elektrolyt darf als eine den gewöhnlichen Quell- und Leitungswassern ähnlich zusammengesetzte, verdünnte Lösung von neutralen Alkali- und Erdalkalisalzen angesehen werden, also im wesentlichen als die Anionen Cl', SO_4'', CO_3'' bzw. HCO_3' enthaltend. Gegenüber solchen verhält sich Eisen bei kleinen Stromdichten aktiv, d. h. es sendet $Fe^{\cdot\cdot}$ bei anodischer Polarisierung aus. Etwas anderes wäre es, wenn die Lösungen alkalisch wären, also Alkalikarbonat oder etwas Alkalihydrat enthielten. Dann würde das Eisen, wie früher dargetan wurde (S. 423), schon bei sehr kleinen Stromdichten passiv; hierbei aber würden OH' an der Anode entladen, und aus der übrigen Lösung fortwährend CO_3'' in die Anodennähe überführt; dadurch würde das Gleichgewicht $CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + OH'$ fortdauernd zugunsten von HCO_3' verschoben. Werden schließlich letztere Anionen auch entladen: $2HCO_3' + 2\oplus \rightarrow 2CO_2 + H_2O + O$, so entsteht neben Bikarbonat freie Kohlensäure. Gegenüber solchem schwach sauren Elektrolyten bewahrt aber das Eisen bei kleinen Stromdichten seine Passivität nicht, sondern wird aktiv[2]). Das gleiche wäre in alkalischer Lösung der Fall, wenn sie eine gewisse, keineswegs hohe Konzentration an Cl' erlangte. Solches würde aber stets eintreten, wenn in alkalischem Boden eine Elektrolyse mit unlöslicher Anode stattfände, dank der Entladung der OH' und durch dauerndes Zuwandern von Cl' nach der Anode. Da stets der eine oder der andere, gewöhnlich wohl der eine und der andere aktivierende Einfluß im Boden vorhanden sind, wird jedenfalls eine dauernde Passivität anodisch polarisierten Eisens hier nicht eintreten, wir dürfen es hier

---

[1]) Man trägt den Anstrich gewöhnlich nur einmal auf; würde man dies mehrmals wiederholen, und zwar jedesmal mit heißem Teer, so daß keine Wasserhäutchen an den unteren Schichten haften bleiben, so gelangte man wahrscheinlich zu einem viel wirksameren Schutzanstrich. Das widerspricht wohl nicht der Erfahrung (E. LIEBREICH und F. SPITZER, Z. Elektroch. **18**, 94 [1912] u. **19**, 295 u. 510 [1913]; vgl. auch ebenda **18**, 233 u. **19**, 507), daß unter Anstrichen mit Firnisfarben, die bei gewöhnlicher Temperatur aufgetragen werden, das Eisen um so leichter rostet, je öfter der Anstrich wiederholt wird; der Abschluß kleiner Feuchtigkeitsmengen in den Poren des vorangehenden Anstrichs und die Einwirkung der ungesättigten Verbindungen im Firnis auf den Rostvorgang (Z. Elektroch. **16**, 980) befördern diesen unter solchen Bedingungen.

[2]) F. HABER und F. GOLDSCHMIDT, Z. Elektroch. **12**, 58 (1906).

also als lediglich aktiv ansehen. Da aber die Aussendung der Eisenionen immerhin ein gehemmter Vorgang ist, wird das auch bei kleiner Stromdichte dazu erforderliche Potential sicherlich um einige Zehntelvolt edler als das Gleichgewichtspotential des Eisens gegen die gleiche Lösung liegen.

Bei kathodischer Polarisierung wird in der gedachten Salzlösung am Eisen der Hauptvorgang in der Entladung von $H^{\cdot}$ bestehen. Zu deren reversibeler Abscheidung aus neutralen Lösungen ist, wie früher hervorgehoben (S. 196), ein nur um wenige Zentivolt edleres Potential (—0,42 Volt) als zur reversibelen Abscheidung, also auch Auflösung des Eisens in n-$FeSO_4$ erforderlich (—0,46 Volt). Bei reversibeler $H^{\cdot}$-Entladung zu gasförmigem Wasserstoff würde also an der Kathode ein von dem an der Anode nur wenig verschiedenes Potential herrschen. Die Ueberspannung das Wasserstoffs würde aber das Potential der Kathode um etwa 0,2 Volt unedler machen, falls es hier zur Wasserstoffentwicklung käme. Diese braucht aber bei den in Frage kommenden kleinen Stromdichten nicht einzutreten, da sowohl tief im Boden an den eisernen Rohren, als besonders in dessen Oberfläche an den Schienen Luft sowie auch noch andere oxydierende Stoffe, vor allem Eisenhydroxyd, in genügender Menge vorhanden ist, um die entladenen H zu H_2O zu oxydieren, also das zur Entladung der $H^{\cdot}$ erforderliche Kathodenpotential niedrig, wohl noch unter dem der reversibelen H_2-Entwicklung entsprechenden zu halten. Dadurch bleibt das für die Kathodenvorgänge am Eisen im Boden erforderliche Potential dem von den Anodenvorgängen beanspruchten sehr nahe: von der Schiene zum Rohr und umgekehrt wird also ein regelmäßiger Stromübertritt schon bei einer sehr kleinen Spannung zwischen beiden möglich, als welche z. B. 0,2 bis 0,3 Volt sicher genügen dürften. Unter solchen Umständen werden daher alle Eisenrohre, soweit sie in der Bahn vagabundierender Ströme liegen, von diesen auch durchflossen werden, soweit sie nicht gegen das Erdreich isoliert sind. Da an den Austrittsstellen des positiven Stromes, also den anodisch sich verhaltenden Rohrteilen, das Eisen in Ferroverbindungen übergeht, kann hier eine Gefährdung der Rohre eintreten. Diese kommt in der Tat auch häufig genug vor, indem auf größerer oder kleinerer Fläche die Rohre im Boden mit der Zeit in eine bröckelige Masse übergehen, die außer dem Kohlenstoff des Eisens und unangegriffenen Eisenteilen Eisensalze enthält, in welchen das Silicium und der Phosphor des Eisens in Gestalt ihrer Säuren gebunden sind. Da solche stellenweisen Zerstörungen in den Netzen der städtischen Gas- und Wasserleitungen zu schweren Schädigungen führen können, hat man schon lange diesen elektrolytischen Erscheinungen große Aufmerksamkeit zugewandt. Eine systematische Bearbeitung des Gegenstandes vom Standpunkt der Elektrochemie, wie wir ihn eben kennen lernten, hat erst F. Haber mit seinen Mitarbeitern unternommen und dabei zugleich die Wege zur Ueberwachung der vagabundierenden Ströme aufgesucht [1]).

An sich bedingt der Durchgang kleiner Ströme durch das Eisen noch nicht seine Gefährdung, sondern diese hängt von dem Grade des in der Zeiteinheit dadurch auf einer bestimmten Eisenfläche hervorgerufenen Angriffs ab. Da eine Amperestunde 1,1 g Eisen oxydiert, so würden z. B. vagabundierende Ströme, welche zu 1 Milliampere aus 1 qdm Eisenfläche austreten, eine Schicht von 0,13 mm Dicke wegfressen, wenn sie ununterbrochen ein Jahr lang in ganz gleichmäßiger Verteilung der Stromdichte die Rohrwand durchströmten. Da ein ganz gleichmäßiger Angriff anodisch polarisierter Metalle aber fast niemals eintritt, wie wir es schon aus den Erfahrungen der Metallurgie wissen, so wäre ein Angriff eiserner Rohre wie der gedachte oder ein noch stärkerer im Laufe einiger Jahre gewiß verhängnisvoll, während eine Stromdichte vom 10. bis 20. Teil der ge-

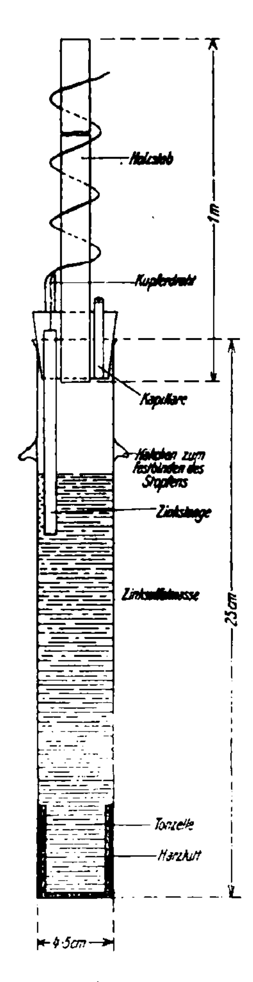
[1]) F. Haber und F. Goldschmidt, Z. Elektroch. **12**, 49; F. Haber und K. Liese, ebenda **12**, 829 (1906); F. Haber und P. Krassa, ebenda **15**, 705; F. Bergius und P. Krassa, ebenda **15**, 712 (1909).

dachten auch im Verlauf von Jahrzehnten keine bedenklichen Zerstörungen mehr hervorrufen würde. Wie groß an einer gegebenen Stelle die Stromdichte der zwischen Rohrnetz und Schiene fließenden Ströme ist, hängt, da nach dem Gesagten die Polarisation an den Elektroden nicht sehr groß ist, bei gegebener Spannung zwischen beiden Stellen vor allem vom Leitungswiderstande des Erdreiches zwischen ihnen ab.

Dieser Widerstand ist bestimmt durch die Menge, Konzentration und Art der den Boden durchtränkenden Lösung. Um ihn zu ermitteln, legt man an zwei einander gegenüberliegende Schmalseiten einer Kiste, etwa einer größeren Zigarrenkiste, je ein diese Seite ganz bedeckendes Stück Schwarzblech und stampft dann eine Probe des zu untersuchenden Bodens fest in die Kiste ein. Man kann dann mit Brücke und Telephon den Widerstand zwischen den beiden Blechen bestimmen und berechnet ihn unter Zugrundelegung der Abmessungen der Kiste auf den Kubikmeterwürfel. Den Widerstand von Lehmböden findet man dann (bei $+3^{\circ}$ bis 5°) gewöhnlich zu 50 bis 100, von Sandböden, da sie weniger Flüssigkeit aufnehmen und diese zwischen gröberen, größere Ausbiegungen der Stromlinien veranlassenden Teilchen enthalten, zu 200 bis 1000 Ohm für 1 cbm. Doch hat man in städtischen Böden schon Widerstände bis herab zu 13 Ohm für 1 cbm gefunden.

Von großer praktischer Bedeutung ist es, die an einer gegebenen Stelle zwischen Schiene und Rohr verlaufenden Erdströme unmittelbar ihrer Dichte nach kennen zu lernen. Dies kann nur geschehen, wenn man geeignete Elektroden von bekannter Größe senkrecht zur Bahn dieser Ströme in den Boden stellt und den zwischen ihnen verlaufenden Strom mißt.

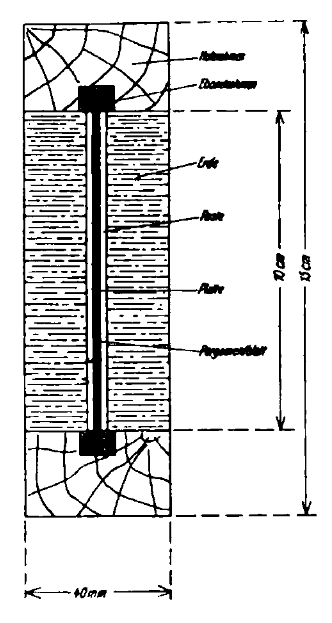
Dazu ist aber zunächst die Feststellung der Richtung des Erdstromes erforderlich. Das kann nur mit Hilfe von Elektroden geschehen, die man in den Boden senkt, und die zum Uebertritt des Stromes in sie keinen Spannungsaufwand beanspruchen. Als solche unpolarisierbaren T a s t - e l e k t r o d e n eignen sich nach HABER am besten solche aus Zink in gesättigter Zinksulfatlösung, wie sie Fig. 115 zeigt. Sie werden hergestellt aus einem Glasrohr, welches unten mit einer Tonzelle abgeschlossen ist und eine Paste von Zinksulfat und seiner gesättigten Lösung enthält. Es ist mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch dessen eine Bohrung ist ein amalgamierter Zinkstab gesteckt, der einen angelöteten und isolierten Kupferdraht trägt. Letzterer wird um den in der zweiten Bohrung befindlichen Holzstab geschlungen, der als Griff für die Elektrode dient, und endlich gestattet ein erforderlichenfalls mit Hilfe von Gummischlauch und Glasstab zu verschließendes Kapillarrohr die Luftregelung über dem Elektrolyten. Eine solche Elektrode hat $\varepsilon_h = -0{,}77$ Volt; ein im Boden liegendes nicht polarisiertes Wasserleitungsrohr ist gegen sie meist um 0,45 Volt positiv. Indem man nun eine Anzahl solcher Elektroden an verschiedenen, in den drei Richtungen des Raumes verteilten Stellen in den Boden zwischen Schiene und Rohr eingräbt und mit Hilfe des Kompensationsverfahrens und eines Galvanometers als Nullinstrument die Spannung zwischen Schiene bzw. Rohr und der einen oder anderen von ihnen, sowie die Spannung der einzelnen untereinander bestimmt, kann man die Richtung im Raume finden, in welcher das positive Potential im Boden abnimmt, also der positive Strom fließt. Bei parallelem Verlauf von



Figur 115.

Schienen und Rohr z. B. findet man so seinen Verlauf, wie zu erwarten, in der Hauptsache in den die kürzesten Verbindungslinien zwischen beiden enthaltenden Ebenen.

In die in solcher Weise festgestellten Bahnen der Erdströme stellt man zwecks Messung ihrer Dichte Meßelektroden, die auch ihrerseits für den Stromdurchgang keines besonderen Spannungsaufwandes benötigen. HABER benutzt dazu meist Kupferbleche, die mit einer Paste von Kupfersulfat und dessen Lösung bestrichen sind. Handelt es sich darum, unmittelbar die diese Elektroden jeweilig treffende Stromstärke an einem Strommesser zu bestimmen, so werden zwei Kupferbleche von 11 × 11 cm (Fig. 116) mit einem sie voneinander trennenden Glimmerblatt in einen Ebonitrahmen eingespannt, der 0,5 cm über ihren Rand greift, so daß eine Fläche von 1 qdm freiliegt. Dieser Rahmen sitzt in einem weiteren und dickeren Holzrahmen fest, dessen Ränder über jedem Kupferblech einen flachen, rechteckigen Raum freilassen. In den einen von diesen wird zunächst, nachdem an jeder Kupferelektrode nach außen eine isolierte Ableitung angebracht ist, eine Schicht der Kupfersulfatpaste gebracht, diese mit einem mit Natriumsulfatlösung durchtränkten Stück Pergamentpapier bedeckt und nun der Rahmen mit der Erde, in die er eingegraben werden soll, so angefüllt, daß sie hier ähnlich dicht liegt, wie im Boden, also keinen anderen Leitungswiderstand hat als in diesem. In gleicher Weise wird die andere Seite des Rahmens vorbereitet. Nun gräbt man ihn in die Erde so ein, daß die Richtung der Erdströme auf den Kupferelektroden senkrecht ist, und schaltet zwischen deren herausragende Ableitungen ein Milliamperemeter. Der an der Kupferelektrode ankommende positive Strom wird unter Entladung von Kupferionen in das Kupfer eintreten, durch den Strommesser fließen und mit austretenden Kupferionen die andere Elektrode wieder verlassen, er braucht also zu seinem Durchtritt durch diese, als eine Umkehrung des gewöhnlichen Kupfercoulometers zu bezeichnende Anordnung keinen besonderen Spannungsaufwand.



Figur 116.

Die hierbei zu messenden Stromstärken sind zugleich die 1 qdm des Bodens durchfließenden Stromdichten. Sie schwanken stark, je nachdem Wagen über in der Nähe befindliche Schienen fahren und deren Spannung gegenüber der Zentrale verändern. Um über eine längere Zeit eine durchschnittliche Stromdichte zu erhalten, benutzt man die gleiche Anordnung als Coulometer. Man läßt dazu die Glimmerplatte zwischen den beiden Elektroden und deren Ableitungen nach außen weg, bewirkt also die leitende Verbindung beider Metallplatten durch Aneinanderlegen, so daß die beiden Platten die getrennt zu wägende Kathoden- und Anodenseite des als Mittelleiter geschalteten Coulometers bilden. Durch gutes Abdichten der Metallplatten gegen den Hartgummirahmen mittels eingelegter Kautschukstreifen sorgt man dafür, daß kein Elektrolyt von außen zwischen die Elektroden gelangt. Beide werden vor und nach dem Stromdurchtritt gewogen. Da aber ein Ausschluß der Luft im Boden nicht durchführbar ist, der Sauerstoff aber bei den hier zu messenden kleinen Stromdichten sehr große Fehler des Kupfercoulometers bedingt, so tut man gut, für diese Messungen das Silbercoulometer zu benutzen und dazu Silberbleche als Elektroden zu verwenden und diese mit einer Paste von Silberacetat zu bedecken, welches eine festhaftende Silberabscheidung gibt. Nach den mit solcher Anordnung vorgenommenen Messungen bekannter Strommengen gibt sie befriedigende Ergebnisse bis hinab zu Stromdichten von 0,01 Milliampere/qdm.

Mit diesen Untersuchungsmitteln hat Haber z. B. das Karlsruher Straßenbahnnetz auf die aus ihm in die eisernen Rohre der Wasserleitung übergehenden Ströme genau untersucht. Dabei zeigte sich, wie man leicht durch Messung der Spannung zwischen Hydranten der Wasserleitung und den nächstgelegenen Schienenteilen feststellt, daß in den von der Zentrale entferntesten Teilen des Netzes die Schienen bis zu 4,5 Volt positiv gegen die Rohre sind, entsprechend dem Umstande, daß hier der positive Strom aus den Schienen austritt. Diese werden also hier an ihrem Fuße anodisch angegriffen, die Rohre aber nur kathodisch polarisiert. Je mehr man sich der Zentrale nähert, um so geringer wird der Spannungsunterschied zwischen beiden, also auch der Stromaustritt aus den Schienen, bis schließlich, nachdem dieser Spannungsunterschied durch Null gegangen ist, sich die Rohre als positiv gegen die Schienen erweisen, der positive Strom also aus ihnen austritt. Zunächst bedeutet das noch keine Gefährdung der Rohre, denn ihre Spannung gegen die Schienen steigt nur langsam an. Da wo sie z. B. 1,5 Volt betrug, wurde die Stromdichte zu etwa 0,1 Milliampere/qdm gefunden, also von noch ganz unbedenklichem Betrage. Nahe vor der Zentrale aber stieg die Spannung der Rohre gegen die Schienen auf + 4,5 bis 5,0 Volt; die Dichte des Erdstromes ergab sich hier zu 0,5 bis 1,3 Milliampere/qdm, und die Rohre zeigten sich gegen die ganz dicht neben sie eingegrabene Tastelektrode um etwa 0,9 Volt positiv, d. h. um etwa 0,45 Volt positiver als in dem ihnen eigenen Zustande, den sie auch bei Nachtzeit in der Ruhe der Straßenbahn aufwiesen. An diesen Stellen waren denn auch sowohl Wasser- wie Gasleitungsrohre über und über angefressen, und hier erwies sich dieser Angriff auch als unaufhaltsam fortschreitend, während er an Stellen erheblich geringerer positiver Spannung der Rohre gegen die Schienen unmerklich gering geblieben war. Daß dies auch bei einer Spannung Schiene/Rohr von z. B. 1,5 Volt der Fall ist, hängt wesentlich mit dem hohen Leitungswiderstande des Karlsruher Erdbodens zusammen; da, wo dieser geringer ist, auch die Rohrleitungen etwa den Schienen näher liegen, können Spannungen, z. B. von 1 bis 1,5 Volt sehr wohl schon verhängnisvoll sein. Zur sicheren Beurteilung der Sachlage wird man aber nicht auf diese Spannungsbeträge, sondern immer auf die Bestimmung der Dichte der Erdströme und das Potential der Rohrleitung gegen das umgebende Erdreich zurückgreifen müssen.

Diese Untersuchungen haben die oben dargelegte Theorie des Angriffs der Erdströme auf eiserne Rohre voll bestätigt und die Handhabung der Verfahren zur Feststellung gefährdeter Stellen kennen gelehrt; damit ist auch die Möglichkeit gezeigt, einem zu starken Anwachsen der Gefährdung rechtzeitig vorzubeugen. Auszuschließen wäre diese nur, wenn die Straßenbahnen nicht mit Gleichstrom, sondern mit Wechselstrom betrieben würden, da dieser, wie sich gezeigt hat, einen elektrolytischen Angriff des Eisens nicht veranlaßt.

Kapitel 13.

Elektrolytische Reduktion.

1. Theorie der elektrolytischen Reduktion.

a) Allgemeines.

Ein sehr ausgedehntes Gebiet der angewandten Elektrochemie ist das der elektrolytischen Reduktion. Sie besteht darin, daß Wasserstoffatome, welche durch Entladung von Wasserstoffionen an einer Kathode vom Strome erzeugt werden, bevor oder anstatt daß sie mit ihresgleichen unter Bildung von Wasserstoffmolekeln reagieren, mit im Elektrolyten vorhandenen Oxydationsmitteln in Wechselwirkung zu treten und sie zu reduzieren vermögen. Im Grunde kommt die gleiche Fähigkeit allen elementaren Stoffen zu, welche durch Entladung von Kationen an einer Kathode vom Strome erzeugt sind, also auch allen Metallen. Da diese dabei aber in wässeriger Lösung stets sich dadurch mit den $H^{\cdot}$-Konzentrationen des Elektrolyten ins Gleichgewicht setzen, daß sie sich, ihrer freien Energie entsprechend, mit freiem Wasserstoff beladen, so kann man stets auch etwa auftretende Metallwirkungen auf solche des eben durch Entladung frei gewordenen Wasserstoffs zurückführen. Man ist zu dieser Vereinfachung der theoretischen Vorstellung um so mehr berechtigt, als die Erfahrung gelehrt hat, daß in sehr vielen Fällen, in denen an eine Mitwirkung von in Lösung strebenden Metallen nicht zu denken ist, die reduzierende Tätigkeit des vom Strome abgeschiedenen Wasserstoffs stark hervortritt. Wir wollen daher auch im folgenden den Wasserstoff allein als den Träger der elektrolytischen Reduktionswirkungen behandeln. Immerhin wird man, zumal wenn unedle Metalle bei Gegenwart von Oxydationsmitteln vom Strome kathodisch abgeschieden werden können, auch eine unmittelbare Wechselwirkung beider unter Umständen in Betracht zu ziehen haben; einzelne Fälle werden uns begegnen, in denen dies geboten erscheint. Die für die Wasserstoffwirkung geltende, allgemeine theoretische Behandlung dieser Vorgänge darf ohne weiteres auch auf Fälle der letzteren Art übertragen werden.

Der Vorgang der elektrolytischen Reduktion kann von zweierlei Art sein:

1. Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff reduziert in der Weise, daß er von der Kathode als Ion in den Elektrolyten zurückkehrt und die dazu erforderliche positive Ladung von reichlich positiv geladenen, eines Teils ihrer Ladungen sich entledigenden Kationen oder durch Entstehung von negativen Ladungen, also von Anionen, erhält — elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung:

$$\left.\begin{aligned} Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H &\rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \\ J_2 + 2H &\rightarrow 2J' + 2H^{\cdot}. \end{aligned}\right\} \quad (1a)$$

2. Der kathodisch abgeschiedene Wasserstoff entzieht sauerstoffreichen Stoffen ihren Sauerstoffgehalt ganz oder teilweise (eigentliche Reduktion) oder wird von wasserstoffärmeren Stoffen aufgenommen (Hydrierung) — elektrolytische

Reduktion durch Aenderung des Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalts von Molekeln, elektrolytische Reduktionen im engeren Sinne:

$$\left.\begin{array}{l} NaNO_3 + 2H \rightarrow NaNO_2 + H_2O \\ C_6H_5NO_2 + 4H \rightarrow C_6H_5NHOH + H_2O \\ C_5H_5N + 6H \rightarrow C_5H_{10}NH. \end{array}\right\} \quad (1b)$$

Wie diese Gleichungen zeigen, treten außer den Reduktionsprodukten der angewandten Oxydationsmittel nur $H^{\cdot}$ oder H_2O auf; die Reduktionsprodukte können also mit Hilfe der elektrolytischen Reduktion leicht verhältnismäßig rein gewonnen werden, da das eigentlich wirksame Agens, der elektrolytische Strom, gewissermaßen ein nicht-materielles chemisches Reagens ist. Hierin liegt ein großer Vorzug der elektrolytischen vor der rein chemischen Reduktion, bei welcher das gewonnene Reduktionsprodukt stets neben einem Oxydationsprodukt des angewandten Reduktionsmittels auftritt und von diesem getrennt werden muß.

Der primäre elektrolytische Vorgang für die Reduktionen ist nach dem Gesagten die Entladung von $H^{\cdot}$

$$H^{\cdot} + \ominus \rightarrow H. \quad (2)$$

Die für diesen Vorgang erforderlichen Wasserstoffionen liefert der Elektrolyt. Viele der Reduktion unterliegenden Verbindungen leiten den Strom so gut wie nicht. Zur Erzielung leichten Stromdurchganges muß dann — wie übrigens auch oft, wenn Elektrolyte zu reduzieren sind — die zu behandelnde Lösung durch geeignete Zusätze gut leitend gemacht werden. Dazu dienen im allgemeinen starke Säuren oder Alkalien. Wenn man gut leitende Neutralsalze benutzt, so wird, da man zwecks Ausschlusses der anodischen Oxydationswirkungen den Kathodenraum durch ein Diaphragma abzuschließen pflegt, der Elektrolyt an der Kathode sehr bald alkalisch. Die elektrolytische Reduktion führt man also gewöhnlich bei sehr großer oder sehr kleiner Wasserstoffionenkonzentration aus. Will man, was angesichts der oft stark katalytischen Wirkungen von $H^{\cdot}$ oder OH' gelegentlich erwünscht ist, in ganz schwach saurer oder ganz schwach alkalischer Lösung arbeiten, so wendet man, da schwache Säuren oder schwache Basen zu schlecht leiten, z. B. eine mit Natriumacetat versetzte Essigsäure oder ein Chlorammonium enthaltendes Ammoniak an (vgl. S. 75).

Der nach Vorgang (2) aus den Wasserstoffionen in Freiheit gesetzte atomare Wasserstoff wird, wie wir uns nach den früheren Darlegungen denken dürfen, zunächst von der Kathodenoberfläche aufgenommen und kann in ihr seine, insgesamt freilich nur sehr kleine, Konzentration innerhalb weiter Grenzen ändern. Seiner Anreicherung ist, wie wir früher sahen, eine Grenze gesetzt dadurch, daß der bei verhältnismäßig kleiner Wasserstoffkonzentration in der Elektrode noch sehr träge Vorgang der Bildung von Wasserstoffmolekeln

$$2H \rightarrow H_2 \quad (3)$$

bei fortgesetzter Aufnahme von H in die Elektrodenoberfläche schließlich eine große Geschwindigkeit annimmt und zur dauernden Entwicklung eines Stromes von gasförmigem Wasserstoff führt.

Nur der von der Kathode aufgenommene, eben aus dem Ionenzustande hervorgegangene, sogenannte naszierende Wasserstoff (Wasserstoff in statu nascendi) vermag reduzierende Wirkungen auszuüben; der molekulare, gasförmige Wasserstoff ist — wenigstens bei Drucken, die nicht weit über der Größenordnung des Atmosphärendruckes liegen, — dazu nicht imstande; er kann dazu höchstens dadurch gelangen, daß er in Berührung mit geeigneten Metallen, wie Platinschwarz oder Palladium, diesen gewisse kleine Beladungen mit atomarem Wasserstoff zu erteilen vermag.

Bei Gegenwart von Oxydationsmitteln kann also der nach Gleichung (2) primär auf der Elektrode erzeugte Wasserstoff sowohl nach Vorgängen wie die durch die Gleichungen (1 a) und (1 b) ausgedrückten, also durch Reduktionswirkung auf die Oxydationsmittel, als auch durch Vorgang (3), also durch Wasserstoffentwicklung, von der Elektrode wieder verschwinden.

Die Konzentration des von einer (sonst indifferenten) Elektrode aufgenommenen Wasserstoffes bestimmt, wie wir früher (S. 191) erörterten, deren Gleichgewichtspotential gegen die im Elektrolyten herrschende $H^{\cdot}$-Konzentration:

$$\varepsilon = 0{,}0002\, T \log \frac{k\, C_H}{c_{H^{\cdot}}}.$$

Die Erfahrung hat gelehrt, daß viele elektrolytischen Reduktionen bei Kathodenpotentialen vor sich gehen, die erheblich niedriger (edler) liegen, als das zur reversibelen Wasserstoffentladung aus dem angewandten Elektrolyten mindestens erforderliche Potential. Es kann also an einer Elektrode elektrolytische Reduktion stattfinden bei sehr viel kleineren Beträgen von C_H, als sie zur Wasserstoffentwicklung mindestens erforderlich sind. Kann eine solche kleine Wasserstoffkonzentration mit beträchtlicher Geschwindigkeit auf eine gegebene Lösung (von konstant gedachter Konzentration) eines Oxydationsmittels einwirken, so kann sie mit der gleichen Geschwindigkeit, d. h. mit entsprechender Stromstärke immer wieder ergänzt werden, ohne daß die Elektrode ihr Potential zu ändern braucht: es findet bei einem zur Wasserstoffentwicklung noch ganz unzureichenden Kathodenpotential mit endlicher Stromstärke elektrolytische Reduktion statt. Die Stromausbeute für diesen Vorgang ist dann die theoretische. Ob ein solcher Fall eintritt, hängt in erster Linie von der Natur des der Reduktion unterliegenden Oxydationsmittels ab; wenn ein solches die Durchführung der Reduktion in der gedachten Weise gestattet, so bezeichnet man es als einen guten kathodischen Depolarisator.

Andererseits bildet ein Oxydationsmittel einen schlechten kathodischen Depolarisator, wenn es erst bei solchen Potentialen in erheblicherem Umfange reduziert werden kann, welche auch schon die Wasserstoffentwicklung an der angewandten Kathode zulassen. Das wird, wie wir früher (S. 313) sahen, im allgemeinen eine höhere Wasserstoffkonzentration in der Elektrodenoberfläche erfordern, als sie zu reversibeler Wasserstoffentwicklung aus der gegebenen $H^{\cdot}$-Konzentration erforderlich wäre. In solchem Falle wird der aufgewandte Strom die Reduktion nicht mit theoretischer Stromausbeute vollziehen, sondern er wird sich zwischen die beiden Vorgänge der Reduktion und der Wasserstoffentwicklung teilen, und zwar so, daß dem auf jeden entfallenden Anteil der Gesamtstromdichte das an der Kathode herrschende Potential genügt.

Der Grenzfall hierbei ist der, daß das vorhandene Oxydationsmittel durch die zur Wasserstoffentwicklung an der vorhandenen Kathode ausreichende Wasserstoffbeladung noch nicht mit merklicher Geschwindigkeit reduziert werden kann; dann findet die Wasserstoffentwicklung mit theoretischer Stromausbeute statt, und die elektrolytische Reduktion bleibt aus. Da aber in der Art des benutzten Kathodenmaterials, wie wir wissen, uns die Möglichkeit gegeben ist, das zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Potential sehr zu steigern, haben wir damit zugleich ein Mittel, auch die bis zum Eintritt der Gasentwicklung in der Elektrodenoberfläche sich anreichernde Konzentration, also auch die freie Energie des Wasserstoffs sehr zu steigern, und dadurch elektrolytische Reduktionen zu erzwingen, die an leichter Wasserstoff entwickelnden Elektroden ausbleiben.

Bedenkt man, daß an Metallen von hoher Ueberspannung das Potential der Wasserstoffentwicklung so hoch liegt, als wäre der Wasserstoff unter enormen mechanischen Drucken in sie hineingepreßt, während bei den Potentialen, bei

denen gute Depolarisatoren reduziert werden, die Wasserstoffkonzentration den allerwinzigsten mechanischen Drucken entspräche, so sieht man, ein wie ungemein in seiner freien Energie wandelbares und zudem durch Regelung des Kathodenpotentials auf das bequemste und mannigfaltigste abzustufendes Reagens der elektrolytisch abzuscheidende Wasserstoff ist[1]). Es wird z. B. das Nitrobenzol, ein guter Depolarisator, in alkoholisch-alkalischer 0,25-molarer Lösung bei $D_K = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Amp./qcm bei ε_h von $+0{,}40$ Volt reduziert, d. h. bei einem um etwa 0,4 Volt edleren Potential als es die reversibele Wasserstoffentwicklung aus dem gleichen Elektrolyten verlangt. Andererseits verlangt die Reduktion des Caffeïns zu Desoxycaffeïn an Bleikathoden in 2-n-Schwefelsäure bei $D_K = 0{,}1$ Amp./qcm ein Potential von $-1{,}45$ Volt, d. h. ein um 1,45 Volt unedleres Potential als die reversibele Wasserstoffentwicklung aus so saurer Lösung. Zwischen beiden Fällen liegt also, bezogen auf gleiche $H^{\cdot}$-Konzentration, ein Potentialabstand von 1,85 Volt, welches einem Konzentrationsunterschied der Wasserstoffatome in den Elektroden von 32 Zehnerpotenzen entspräche.

In der Möglichkeit, das Kathodenpotential beliebig und stetig abzustufen, liegt ein weiterer Vorzug der elektrolytischen Reduktion vor der rein chemischen, für welche wir auf die zwar auch in weiten Grenzen, aber doch nicht in gleichem Maße stetig abgestufte chemische Energie der uns verfügbaren mannigfachen Reduktionsmittel angewiesen sind.

Dabei ist stets zu berücksichtigen, daß Vorgänge wie die den Gleichungen (1a) und (1b) entsprechenden rein chemische Vorgänge zwischen dem elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff und den zu reduzierenden Körpern sind, und daß, wenn deren Reaktionsgeschwindigkeit eine begrenzte ist, diese und alle sie bestimmenden Momente für den Verlauf der elektrolytischen Reduktion in hohem Grade mitbestimmend sind. Dies ist in der Tat fast immer der Fall. Dann ist die Konzentration des Wasserstoffs bzw. der primär gebildeten Hydride, welche in der Elektrode verbleibt, auch von der Stromdichte wesentlich beeinflußt, also das Potential der Elektrode von einer chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, es liegt also chemische Polarisation von. Diese ist bei den elektrolytischen Reduktionsvorgängen sehr verbreitet.

Freilich ist darum der Fall, daß die Wechselwirkung zwischen der Wasserstoffbeladung der Elektrode und dem Depolarisator mit fast unendlich großer Geschwindigkeit verläuft, nicht völlig ausgeschlossen. Dann tritt an der Elektrode nur Konzentrationspolarisation ein. Wir wollen zunächst diesen selteneren Fall und dann den der chemischen Polarisation bei der elektrolytischen Reduktion näher betrachten.

b) Reversibeler Verlauf elektrolytischer Reduktionen.

Viele Lösungen von Oxydationsmitteln erteilen, wie wir früher (S. 209 u. 220 u. ff.) sahen, einer indifferenten Elektrode bestimmte Potentiale; bestehen zwischen diesen und den Konzentrationen der Oxydationsmittel und ihrer Reduktionsprodukte die von der Theorie geforderten Beziehungen, so kennzeichnen sich jene Potentiale als Gleichgewichtspotentiale. In solchem Falle besteht, wie wir sahen, auf der Elektrode eine Wasserstoffbeladung, die auch mit der umgebenden Lösung im Gleichgewicht sich befindet. An einer z. B. mit einer Ferri-Ferrolösung im elektrischen Gleichgewicht stehenden Platinelektrode herrschte auch das chemische Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$.

Wird nun eine solche Elektrode über das Gleichgewichtspotential hinaus ein wenig kathodisch polarisiert, so wird dieser Potentialverschiebung der Vorgang

[1]) Vgl. W. Nernst, Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 1562 (1897).

$H^{\cdot} + \ominus \rightarrow H$ sofort folgen. Wenn die dadurch hervorgerufene kleine Erhöhung der Wasserstoffbeladung mit sehr großer Geschwindigkeit auch mit der die Elektrode umgebenden Ferri-Ferro-Lösung wieder ins Gleichgewicht zu treten sucht durch den chemischen Vorgang $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$, also durch die Reduktion des Ferrisalzes, so kann sie alsbald vom Strome wieder ergänzt, von inzwischen an die Kathode diffundiertem Ferrisalz wieder vermindert werden usf., bis die Ferri-Ferro-Konzentration der gesamten — von der Anode getrennt gehaltenen — Lösung sich so verschoben hat, daß ihr Gleichgewichtspotential dem angelegten Kathodenpotential entspricht. Dann hört der Stromdurchgang auf; seine Stärke und deren zeitliches Abklingen ist nur bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ von der höheren Konzentration aus der Lösung an die Elektrode herandringen, und hier erzeugte $Fe^{\cdot\cdot}$ die ihre Weiterentstehung im Gleichgewicht hemmende Konzentrationszunahme durch Abwandern in die Lösung wieder vermindern, also wesentlich durch die Geschwindigkeit von Wanderungs- und Diffusionsvorgängen. Es liegen dann hier ganz ähnliche Verhältnisse vor wie an einer kathodisch polarisierten Metallelektrode, wenn an ihr der Stromdurchtritt nur bestimmt ist durch das Herandiffundieren der Metallionen von höherer Konzentration als sie dem angelegten Potential entspricht. Wenn ein solcher Sachverhalt dort vorliegt, so besagt dies, wie wir wissen (S. 283 u. ff.), daß die Metallabscheidung völlig umkehrbar verläuft; das bei gegebener Stromdichte herrschende Kathodenpotential ist dann nur durch die dicht an der Kathode sich einstellende, nach den in der Lösung herrschenden Bewegungsmöglichkeiten bestimmte Konzentration der abzuscheidenden Ionen, durch Konzentrationspolarisation, bestimmt. Es wird also unter unserer Annahme, daß die der polarisierten Kathode durch den momentanen Vorgang der $H^{\cdot}$-Entladung erteilte H-Konzentration mit der angrenzenden Ferri-Ferro-Lösung ebenfalls momentan ins Gleichgewicht tritt, die Reduktion des Ferrisalzes umkehrbar verlaufen, und das einer gegebenen Stromdichte entsprechende Kathodenpotential nur durch Konzentrationspolarisation bestimmt sein.

Bei Erörterung der Gleichgewichtspotentiale wurde dargelegt, daß das Potential einer Elektrode, an der das Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ besteht und in diesem die Konzentrationen $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$, C_H, $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ und $c_{H^{\cdot}}$ herrschen, sowohl durch die Formel

$$\varepsilon = -\ 0{,}0002\ T \log \frac{k_H\, C_H}{c_{H^{\cdot}}},$$

wie durch

$$\varepsilon = -\ 0{,}0002\ T \log \frac{k_{Fe}\, c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$$

ausgedrückt werden kann. Das gleiche gilt nun auch während der kathodischen Polarisierung, da dabei, unserer Voraussetzung nach, zwischen den veränderten Konzentrationswerten das Gleichgewicht dank seiner momentanen Einstellung bestehen bleibt. Wird eine Lösung, für die wir der Einfachheit $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}} = c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ annehmen wollen, mit einer Stromdichte kathodisch polarisiert, welche in jedem Augenblick an der Kathode $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ um den kleinen Betrag $1/n \cdot c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ vermindert, so wird $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ gleichzeitig um $1/n \cdot c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ vermehrt, wenn $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ gleiche Diffusionskoeffizienten haben. Dann geht das Kathodenpotential auf

$$\varepsilon + d\varepsilon = -\ 0{,}0002\ T \log \frac{k_{Fe}\, c_{Fe^{\cdot\cdot}}(1 + 1/n)}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}(1 - 1/n)}$$

hinauf.

Würde etwa eine Silberlösung, in der $c_{Ag^{\cdot}} = c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ ist, und deren Potential

$$\varepsilon_1 = -\ 0{,}0002\ T \log \frac{P_{Ag}}{c_{Ag^{\cdot}}}$$

ist, mit der gleichen wie der oben gedachten Stromdichte kathodisch polarisiert, so würde, wenn auch $Ag^{\cdot}$ den gleichen Diffusionskoeffizienten hätte wie $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$, durch die Silberabscheidung $c_{Ag^{\cdot}}$ auch um $1/n \cdot c_{Ag^{\cdot}}$ herabgehen. Das Kathodenpotential wäre dann

$$\varepsilon_1 + d\varepsilon_1 = -0{,}0002\, T \log \frac{P_{Ag}}{c_{Ag^{\cdot}}(1 - 1/n)},$$

Im ersten Falle ist

$$d\varepsilon = -0{,}0002\, T \log \frac{1 + 1/n}{1 - 1/n},$$

im zweiten

$$d\varepsilon_1 = -0{,}0002\, T \log \frac{1}{1 - 1/n},$$

d. h. durch die gleiche Stromdichte erleidet für eine umkehrbare Reduktion die Kathode eine stärkere Konzentrationspolarisation als für eine umkehrbare Metallabscheidung: die Stromdichtepotentialkurve verläuft dort etwas weniger steil als hier, entsprechend dem Umstande, daß dort zwei in entgegengesetzter Richtung verlaufende Diffusionsvorgänge, hier aber nur e i n Diffusionsvorgang die Konzentrationspolarisation bestimmen.

Aus dem Umstande, daß das Gleichgewichtspotential einer Ferri-Ferro-Elektrode der Formel

$$\varepsilon = -0{,}0002\, T \log \frac{k_{Fe}\, c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$$

gehorcht, haben wir früher (S. 211 u. f.) die durch gewisse Erscheinungen gegebene Möglichkeit erörtert, daß man den das Potential bestimmenden Vorgang auch durch die Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot}$$

wiedergeben kann. Wenn nun auch bei kathodischer Polarisierung für die jeweils herrschenden Kathodenpotentiale das gleiche gilt, so kann man gleicherweise auch den Reduktionsvorgang durch die Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$

als analog

$$Ag^{\cdot} + \ominus \rightarrow Ag$$

verlaufend, mindestens formal, behandeln.

Umgekehrt könnte man dann die Wirkung anodischer Polarisierung, welche die H-Beladung der Elektrode vermindern muß zugunsten der $H^{\cdot}$-Konzentration der Lösung, also auch das Verhältnis $\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$ zugunsten von $c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ und zuungunsten von $c_{Fe^{\cdot\cdot}}$ verschieben muß, als im Sinne der Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} \quad \text{bzw.} \quad Fe^{\cdot\cdot} - \ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

analog mit

$$Ag + \oplus \rightarrow Ag^{\cdot} \quad \text{bzw.} \quad Ag - \ominus \rightarrow Ag^{\cdot}$$

verlaufend ansehen.

Die kathodische Reduktion von Ferrisalzen wie die anodische Oxydation von Ferrosalzen verlaufen, soweit bisher bekannt, tatsächlich in ihrer Abhängigkeit von der Stromdichte, der Lösungskonzentration und der Temperatur quantitativ allem Anscheine nach so, als würden sie lediglich von den Diffusionsvorgängen beherrscht. Sie sind auch z. B., wie es für solchen Fall eintreten muß, stark abhängig von der Elektrolytbewegung und unabhängig vom Elektrodenmaterial (glattes Platin, Gold, Iridium) [1]).

---

[1]) Z. KARAOGLANOFF, Z. Elektroch. 12, 5 (1906).

Man könnte geneigt sein, zu vermuten, daß dies für alle unter Ladungsänderung vor sich gehenden Reduktionen zutrifft, und daß darum, weil höchstwahrscheinlich gerade eine unmittelbare Mitwirkung freier Ladungen als ein momentaner Vorgang anzusehen sei, für diese Reduktionen die Annahme solcher Wirkungen nicht nur formal zulässig sei, sondern ihrem wirklichen Mechanismus entspräche. Der Umstand, daß sie sich durch unmittelbaren Uebertritt freier Elektronen von der Elektrode in den Elektrolyten vollziehen, würde dann die an höherwertigen Ionen vor sich gehenden elektrolytischen Reduktionsvorgänge wesentlich unterscheiden von denen, bei welchen der Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalt der der Reduktion unterliegenden Molekeln sich ändert.

Die zur Prüfung dieser Frage unternommenen Untersuchungen haben aber gezeigt, daß zwischen den beiden Arten von Reduktionen ein solcher grundsätzlicher Unterschied hinsichtlich ihres Verlaufs nicht besteht. Für mehrere, eine Ladungsänderung von Ionen herbeiführende Reduktionsvorgänge: der salzsauren Lösungen der Molybdänsäure zu Salzen des Mo^{III}[1]), der salz- oder schwefelsauren des Niobpentachlorids zu Salzen des Nb^{III}[2]), der schwefelsauren von Titansäure zu Salzen von Ti^{III}[3]), der salzsauren von Stanni- zu Stannosalzen[4]) hat sich gezeigt, daß sie weniger oder mehr beträchtliche Polarisationen verlangen und dabei von der Art des Kathodenmaterials in ihrem Verlauf abhängig sind, was bei reversibelem Verlauf ganz ausgeschlossen wäre. In den genannten Lösungen befinden sich nun freilich die für die Reduktion durch Ladungsänderung unmittelbar in Betracht kommenden höherwertigen Ionen $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in sehr kleiner Konzentration im Gleichgewicht mit komplexen Ionen MoO_4'', NbO_3', $TiO^{\cdot\cdot}$, $SnCl_6''$, während in der Lösung eines einfachen Ferrisalzes eine reichliche Konzentration an $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ anzunehmen ist. Unter der Annahme, daß in jenen Fällen die höherwertigen Ionen aus den Komplexen sich nur langsam nachbilden, könnte man in der dadurch bewirkten Hemmung der Einwirkung der freien Ladungen die Ursache des andersartigen Verlaufes der kathodischen Reduktion in diesen Fällen suchen, und in ihnen einen Uebergang erblicken zur Reduktion sauerstoffhaltiger Ionen unter Aenderung ihres Sauerstoffgehaltes, wie $NO_3' \rightarrow NO_2'$, $ClO' \rightarrow Cl'$.

Daß in diesen Fällen der Wasserstoff bei der Reduktion mindestens in erheblichem Maße mitwirkt, ist sehr wahrscheinlich; es spricht auch nichts gegen die Vorstellung einer momentanen chemischen Wirkung frei werdenden Wasserstoffs auf gewisse stärker positiv geladene Kationen; darum erscheint es der Einheitlichkeit wegen als zweckmäßig, die im Eingang dieses Kapitels ausgesprochene Auffassung, daß die elektrolytische Reduktion ganz allgemein auf der sekundären Wirkung primär in der Elektrodenobenfläche vom Strome abgeschiedenen Wasserstoffs (oder Metalles) beruht, der theoretischen Erörterung der elektrolytischen Reduktion zugrunde zu legen, also auch die unter Ladungsänderung verlaufenen Reduktionen, als im Sinne der Gleichungen (1a) verlaufend aufzufassen. Wo es auf die Vereinfachung ihrer formalen Behandlung ankommt, darf auch die Vorstellung der unmittelbaren Einwirkung freier Ladungen mit herangezogen werden; vermutlich werden sich beide Arten von Vorgängen nebeneinander abspielen können. Unter unserer vereinfachenden Annahme würden dann die Beobachtungen lehren, daß die Wasserstoffbeladungen einer Kathode selten ohne merkliche Reaktionswiderstände die Reduktion einer höheren zu einer niedrigeren positiven Ladungsstufe vollziehen können, daß aber weit häufiger auch bei diesen Vorgängen mehr oder weniger beträchtliche Re-

[1]) A. Chilesotti, Z. Elektroch. **12**, 146, 174, 197 (1906).
[2]) F. Ott, Z. Elektroch. **18**, 349 (1912).
[3]) B. Diethelm und F. Foerster, Z. phys. Ch. **62**, 129 (1908).
[4]) F. Foerster und J. Yamazaki, Z. Elektroch. **17**, 366 (1911).

aktionswiderstände zu überwinden sind, wie es in ähnlichem, freilich oft noch weit stärkerem Maße bei der unter Aenderung des Sauerstoff- (oder Wasserstoff-)gehaltes verlaufenden Reduktionen, soviel wir heut wissen, ganz allgemein der Fall ist.

Daß die Reduktion unter Ladungsänderung gleich der unter Aenderung des Sauerstoffgehaltes durch frei werdenden Wasserstoff zu bewirken ist, lehrt auch die Tatsache, daß durch gasförmigen Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz sowohl Ferrisulfat oder Titansulfat als auch Nitrobenzol in gleicher Weise wie durch Elektrolyse an platinierter Kathode reduziert werden können Im ersteren Falle verläuft freilich der Vorgang gewöhnlich weit langsamer als im letzteren, da dort die dafür erforderlichen Wasserstoffatome nur mit der, vermutlich nicht großen Geschwindigkeit zur Verfügung gestellt werden, mit der die sehr kleine, im Gleichgewicht $H_2 \rightleftarrows 2H$ sich bei Gegenwart von Platinschwarz oder Palladium einstellende H-Konzentration entsteht, hier aber die H-Atome in nahezu beliebiger, lediglich von der Stromstärke bestimmter Menge in der Zeiteinheit geliefert werden.

c) Theorie verzögert verlaufender elektrolytischer Reduktionen.

1. Die Stromdichtepotentialkurve.

Die voraufgehenden Darlegungen haben gezeigt, daß — von wenigen Fällen abgesehen — die sekundäre Wirkung elektrolytisch primär abgeschiedenen Wasserstoffs auf Oxydationsmittel der verschiedensten Art mit begrenzter Geschwindigkeit vor sich geht, ganz ähnlich, wie es für die rein chemische Reduktion und Oxydation sehr vieler organischer, aber auch zahlreicher anorganischer Verbindungen seit langem wohl bekannt ist. Die eingehende Theorie solcher verzögerten elektrochemischen Reduktionen verdanken wir F. Haber[1]).

Wir wollen ein Oxydationsmittel betrachten, das unter Veränderung seines Sauerstoffgehaltes reduziert wird, und das, gleich wie eine Ferro-Ferri-Lösung, in wässeriger Lösung einer indifferenten, etwa einer Platin-Elektrode, ein wohlgekennzeichnetes Gleichgewichtspotential erteilt; eine Chinon-Hydrochinonlösung entspricht, wie oben (S. 222) gesagt, diesen Anforderungen.

Das Gleichgewichtspotential bezeichnet, ganz wie für die elektrolytische Abscheidung oder Auflösung von Metallen, das Potential, von welchem ab durch kathodische Polarisierung die Reduktion des im Gleichgewicht vorhandenen Oxydationsmittels bzw. durch die anodische Polarisierung die Oxydation des Reduktionsmittels beginnen kann. Wird also eine Elektrode, an der das Gleichgewicht

$$C_6H_4O_2 + 2H \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4(OH)O' + H^{\cdot}$$

besteht, über ihr Eigenpotential hinaus kathodisch polarisiert, so erfährt der sie beladende Wasserstoff, dieser Potentialsteigerung gemäß, durch den momentanen Vorgang $H^{\cdot} + \ominus \rightarrow H$ eine Konzentrationssteigerung. Diese strebt in der Elektrode sich immer wieder zu vermindern durch den Vorgang

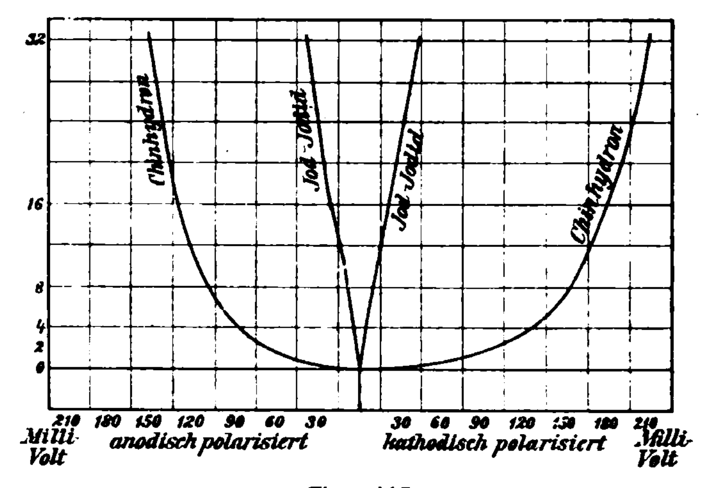
$$C_6H_4O_2 + 2H \rightarrow C_6H_4(OH)_2.$$

Es wird dann, wenn die gedachte Polarisierung vollzogen ist, in der Zeiteinheit diejenige Strommenge, also eine solche Stromstärke, durch die Elektrode treten können, welche die in dieser Zeit durch den Reduktionsvorgang der Elektrode entzogene Wasserstoffbeladung zu ersetzen vermag. Verläuft nun der

[1]) F. Haber, Z. phys. Ch. 32, 193 (1900); Z. angew. Ch. 1900, 433; Z. Elektroch. 7, 304 (1900).

Reduktionsvorgang mit begrenzter Geschwindigkeit, so kann die durch ihn veranlaßte Verminderung der Konzentration der Wasserstoffbeladung klein sein im Verhältnis zu deren zuvor durch die vorgenommene Polarisierung bewirkten Steigerung. Die Stärke des verbleibenden Stromes, des Depolarisations- oder Reststromes (S. 304), ist dann klein im Vergleich zu der rasch abklingenden, mit der im Augenblick der Polarisierung die Wasserstoffbeladung der Elektrode erfolgte. Bezeichnet andererseits $d\varepsilon$ die vorgenommene Polarisierung, dJ die dadurch sich einstellende Stromstärke, so hat die gedachte geringe Geschwindigkeit der Reduktion zur Folge, daß $d\varepsilon / dJ$ verhältnismäßig groß ist, die Stromdichtepotentialkurve vom Gleichgewichtswert an nur wenig steil ansteigt.

Steigert man die Polarisation weiter, und zwar wieder um den Betrag $d\varepsilon$, so wiederholt sich die eben geschilderte Reihe der Erscheinungen; doch muß jetzt die vermehrte H-Konzentration in der Elektrode in der Zeiteinheit mehr H zu dem Reduktionsvorgang aussenden, diesen mit gesteigerter Geschwindig-



Figur 117.

keit vollziehen. Die die Elektrode durchfließende Stromstärke ist jetzt eine größere, und zwar, da es der Logarithmus der Konzentration der Wasserstoffbeladung ist, der proportional $d\varepsilon$ ansteigt, ist der dem zweiten $d\varepsilon$ entsprechende Anstieg der Stromstärke dJ größer, $d\varepsilon / dJ$ also kleiner als vorher. Die Stromdichtepotentialkurve steigt also bei verzögertem Verlaufe des Reduktionsvorganges erst langsam, mit zunehmender Polarisierung immer schneller an. Dies wird dahin führen, daß schließlich die Konzentration der Wasserstoffbeladung der Elektrode und damit ihre Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Chinon so weit steigen kann, daß die Elektrode mit der gleichen oder sehr nahe der gleichen Geschwindigkeit eine weitere Steigerung ihrer Wasserstoffbeladung wieder abgibt, mit der sie sie empfangen hat, und dann die Stromdichtepotentialkurve steil aufwärts steigt. Ein solches Verhalten ist von F. HABER und R. RUSS[1]) für die Reduktion (wie auch für die Oxydation) einer Lösung von Chinhydron, der Verbindung gleicher Molekeln von Chinon und Hydrochinon $C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2$, beobachtet worden. Die Ergebnisse ihrer Messungen sind in der umstehenden Uebersicht zusammengestellt und werden durch die Kurven der Fig. 117 veranschaulicht, in welcher die Abszissen die Abstände des Kathoden- (oder Anoden-) Potentials vom Gleichgewichtswert, die Ordinaten die zugehörigen, für eine gegebene Elektrode geltenden Stromstärken bezeichnen.

[1]) Z. phys. Ch. 47, 257 (1904), bes. S. 316, Vers. IIa u. IIb u. S. 326, Vers. a u. b.

Zum Vergleich ist die Stromdichtepotentialkurve eines reversibel verlaufenden Reduktions- (bzw. Oxydations-) Vorganges für die gleiche Elektrode angegeben, und zwar mangels entsprechender Messungen für eine Ferri-Ferro-Lösung die Potentiale einer Jod-Jodwasserstoff-Lösung, an welcher bei kathodischer Polarisierung der Reduktionsvorgang $J_2 + 2\ominus \rightarrow 2J'$, bei anodischer Polarisierung der Oxydationsvorgang $2J' - 2\ominus \rightarrow J_2$ stattfindet, und deren Potential

$$\varepsilon' = -\frac{0{,}0002\,T}{2}\log\frac{k'_{J_2}(c_{J'})^2}{c_{J_2}}$$

analog

$$\varepsilon = -0{,}0002\,T\log\frac{k_{Fe}\,c_{Fe^{\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}$$

ausgedrückt werden kann, jedenfalls auch von zwei Konzentrationsgrößen abhängig ist, und demgemäß bei dem auch hier besonders nachgewiesenen[1]) reversibelen Verlaufe der elektrolytischen Vorgänge von einer Stromdichteänderung in ähnlicher Weise abhängig ist, wie es für eine reversibele Ferri-Ferro-Elektrode der Fall wäre.

Strom in Ampere $\times 10^{-4}$ auf 1,5 qcm	Potential bei kathodischer Polarisierung	Abstand vom Gleichgewichtspotential in Volt	Potential bei anodischer Polarisierung in Volt	Abstand vom Gleichgewichtspotential in Volt
1. Der Elektrolyt enthält 0,2 Grammäquivalente Chinhydron in 1 Liter				
0	+ 0,6600		+ 0,6600	
0,25	+ 0,6296	— 0,0304	+ 0,6851	+ 0,0251
0,5	+ 0,6102	— 0,0498	+ 0,7001	+ 0,0401
1	+ 0,5881	— 0,0719	+ 0,7170	+ 0,0570
2	+ 0,5624	— 0,0976	+ 0,7340	+ 0,0740
4	+ 0,5348	— 0,1252	+ 0,7515	+ 0,0915
8	+ 0,5074	— 0,1526	+ 0,7695	+ 0,1095
16	+ 0,4820	— 0,1780	+ 0,7885	+ 0,1285
32	+ 0,4525	— 0,2075	+ 0,8083	+ 0,1483
64	+ 0,4221	— 0,2379	+ 0,8301	+ 0,1701
2. Elektrolyt enthält 0,2012 Grammäquivalente Jod und 0,0726 Grammäquivalente Jodwasserstoff in 1 Liter				
0	+ 0,6737		+ 0,6745	
0,25	+ 0,6733	— 0,0004	+ 0,6745	+ 0,0000
0,5	+ 0,6728	— 0,0009	+ 0,6745	+ 0,0000
1	+ 0,6720	— 0,0017	+ 0,6750	+ 0,0005
2	+ 0,6708	— 0,0029	+ 0,6765	+ 0,0020
4	+ 0,6680	— 0,0057	+ 0,6787	+ 0,0042
8	+ 0,6636	— 0,0101	+ 0,6829	+ 0,0084
16	+ 0,6533	— 0,0204	+ 0,6917	+ 0,0172
32	+ 0,6292	— 0,0445	+ 0,7098	+ 0,0353
64	+ 0,562	— 0,111	+ 0,7424	+ 0,0619

Je geringer die Reduktionsgeschwindigkeit eines Oxydationsmittels ist, um so weniger steil ist der anfängliche Anstieg der Kurve, und bei um so höherer Polarisierung tritt ihr späterer steiler Verlauf ein. Um so eher besteht die Möglichkeit, daß die Polarisierung hoch genug steigt, um auch Entwicklung freien Wasserstoffs an der Kathode zu gestatten.

[1]) E. Brunner, Z. phys. Ch, 58, 1 (1907).

Solange trotz starker Polarisierung nur eine geringe Stromstärke eine gegebene Elektrode durchfließt, also geringe Stromdichte an ihr herrscht, wird durch den Reduktionsvorgang die Konzentration des Depolarisators an der Elektrode nur sehr wenig geändert, und die Diffusionsvorgänge haben Zeit, sie in erheblichem Maße auszugleichen. Bewegung des Elektrolyten wird hieran so gut wie nichts ändern: eine durch die Reaktionsträgheit eines Vorganges an der Elektrode dieser erteilte chemische Polarisierung ist somit von der Rührung bzw. Rührgeschwindigkeit am Elektrolyten nicht oder höchstens sehr wenig beeinflußt (vgl. S. 302). In dieser Hinsicht besteht ein auch zur praktischen Unterscheidung beider Arten der Polarisation zu benutzender Unterschied gegenüber der Konzentrationspolarisation. Diese wird aber für den steilen, höheren Stromdichten entsprechenden Teil der im Anfang lediglich von chemischer Polarisation bestimmten Stromdichtepotentialkurven sehr mitbestimmend sein, da ja jetzt die gesteigerte Wasserstoffbeladung der Elektrode die Reduktion sehr schnell zu vollziehen vermag und dies tut, in dem Maße, als der Verbrauch des Depolarisators an der Kathode ergänzt wird. Jetzt ist also die Beziehung des Potentials zur Stromdichte wieder stark von der Rührgeschwindigkeit abhängig.

Der Umstand, daß bei träge verlaufenden Reduktionsvorgängen der eben besprochenen Art die Stromdichtepotentialkurven in ihrem vom Gleichgewichtspotential ausgehenden ersten Teile nur sehr wenig sich von der Abszissenachse, auf der die Potentiale abgetragen sind, entfernen, bringt es mit sich, daß hier zwischen dem theoretisch den Beginn der Reduktion bezeichnenden Gleichgewichtspotential und einem Potentialwert, bei dem der Vorgang einigermaßen merkbar wird, praktisch „beginnt", ein nicht unbeträchtlicher Abstand besteht. Ein solcher praktischer Beginn ist freilich ein auf der Stromdichtepotentialkurve ziemlich willkürlich zu wählender Punkt, da seine Bestimmung von der Empfindlichkeit der gewählten Meßmittel abhängt. Immerhin aber genügt zur Beurteilung des Verlaufs einer elektrolytischen Reduktion die Kenntnis der Lage und Gestalt der Stromdichtepotentialkurve von einem solchen willkürlichen Punkte an. Es ist daher nicht von ausschlaggebender Bedeutung, daß wir die Gleichgewichtspotentiale vieler Reduktionsvorgänge nicht oder wenigstens nicht genau kennen, ja in mancherlei Fällen auch wissen, daß diese Reduktionsvorgänge nicht umkehrbar, sondern praktisch eindeutig verlaufen, also streng genommen Gleichgewichtspotentiale kaum geben können. In jedem Falle aber werden durch besondere Messungen (vgl. S. 295 u. f.) Stromdichtepotentialkurven, welche auch solche Vorgänge kennzeichnen, zu ermitteln sein; man wird die Messungen gewöhnlich bei solchen kleinen Stromdichten beginnen, bei denen man das Vorliegen des fraglichen Vorganges noch analytisch nachweisen und so sich überzeugen kann, daß das für diese Stromdichten gemessene Potential diesem Vorgange auch entspricht.

Ueber den Verlauf der Stromdichtepotentialkurve eines praktisch nicht umkehrbaren, unter Aenderung des Sauerstoffgehalts des Oxydationsmittels verlaufenden Reduktionsvorganges, dem sowohl Ionen, wie ClO' oder ClO_3', als auch Nichtelektrolyte, wie $C_6H_5NO_2$, $(CH_3)_2CO$, unterliegen können, gestattet die Theorie, mancherlei quantitativ vorauszusagen. Nehmen wir an, daß an der Kathode elektrolytische Reduktionsvorgänge wie

$$2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2H \tag{2}$$

$$RO + 2H \rightarrow R + H_2O \tag{4}$$

bzw.

$$2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2H \tag{2}$$

$$R_1 + 2H \rightarrow R_1H_2 \tag{5}$$

nicht umkehrbar verlaufen und betrachten wir Vorgang (4) etwas näher.

Seine Geschwindigkeit wird für konstante Temperatur nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung ausgedrückt durch die Formel

$$(\alpha) \qquad - \frac{dC_{RO}}{dt} = kC_{RO} \cdot (C_H)^2 \cdot O\,.$$

Hierin bedeutet C_{RO} die Konzentration von RO an der Elektrode; betrachten wir nicht zu hohe Stromstärken, für welche nach dem oben Gesagten kein nennenswerter Unterschied zwischen dieser Konzentration und der des übrigen Elektrolyten besteht und bei Bewegung der Lösung auch bestehen bleibt, so darf C_{RO} auf den ganzen Elektrolyten bezogen werden. Ist dieser in einem der Raumeinheit entsprechenden Volumen vorhanden, so bedeutet C_{RO} zugleich die Gesamtmenge von RO. C_H bezeichnet die in der Oberflächeneinheit vorhandene Konzentration freiwerdenden Wasserstoffs, O die Oberfläche. $-d\,C_{RO}$ bedeutet die Konzentrationsverminderung, welche RO in der kleinen Zeitdauer $d\,t$ erfährt, das Verhältnis beider entspricht also dem in der Zeiteinheit von der Reduktion vollzogenen Umsatze, ihrer Reaktionsgeschwindigkeit; k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Da hier nur von solchen elektrolytischen Reduktionen die Rede sein soll, welche mit der theoretischen Stromausbeute verlaufen, so ist der in der Zeiteinheit bewirkte Gesamtumsatz von RO, der, gemäß unserer Annahme über das Elektrolytvolumen, auch gleich der Konzentrationsverminderung von RO ist, der Stromstärke J proportional:

$$(\beta) \qquad - \frac{dC_{RO}}{dt} = k'J.$$

Aus α) und β) folgt:

$$(\gamma) \qquad J = \frac{k}{k'} C_{RO} \cdot (C_H)^2 \cdot O\,.$$

Betrachtet man eine einzige bestimmte Elektrode, so ist O konstant, und durch Zusammenziehen der Konstanten wird dann

$$(\delta) \qquad J = k'' \cdot C_{RO} \cdot (C_H)^2.$$

Läßt man aber diese Vereinfachung fort, so wird, weil J/O die Stromdichte D bedeutet,

$$(\varepsilon) \qquad D = k_1'' \cdot C_{RO} \cdot (C_H)^2.$$

Verfolgen wir Gleichung (δ), so ergibt sie

$$(\zeta) \qquad C_H = \left(\frac{J}{k'' \cdot C_{RO}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

C_H ist aber auch durch das an der gedachten Elektrode bei der Stromstärke J sich einstellende Kathodenpotential ε gegeben, wenn im Elektrolyten $c_{H^\cdot}$ herrscht:

$$(\eta) \qquad \varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{k''' C_H}{c_{H^\cdot}}\,.$$

Setzen wir den Wert von C_H aus (ζ) in (η) ein, so erhalten wir:

$$(\vartheta) \qquad \varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k'''^2 \cdot J}{k'' C_{RO} \cdot (c_{H^\cdot})^2}\,.$$

Hält man während des Prozesses $c_{H^\cdot}$ konstant, was meist leicht mit befriedigender Annäherung zu erreichen ist, und zieht man die konstanten Werte einschließlich $(c_{H^\cdot})^2$ zu einem einzigen, k_1, zusammen, so erhält man schließlich

$$(\iota) \qquad \varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}}\,,$$

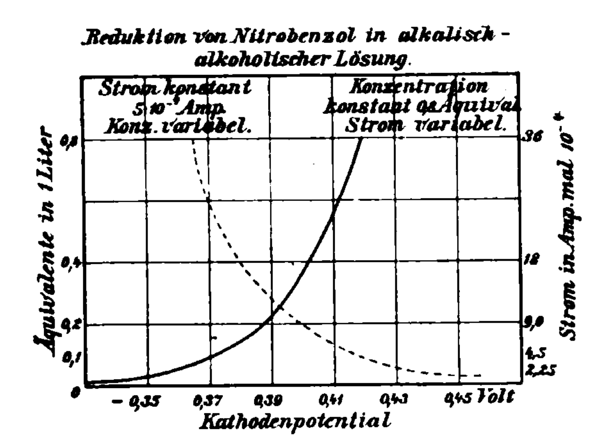
wofür man, wenn die Temperatur konstant gedacht wird, auch schreiben kann

$$(\varkappa) \qquad \varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{C_{RO}} - \text{const.}$$

Führt man die Betrachtung statt für eine gegebene Elektrode für eine beliebige durch, verfolgt also Gleichung (ε) weiter, so ergibt sich statt (ι)

$$(\lambda) \qquad \varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{D}{k_1' \cdot C_{RO}}.$$

Die Konstanten k_1 bzw. k_1' in (ι) und (λ) sind also, wie aus dieser Entwicklung hervorgeht, Multipla von k in (α), also der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des fraglichen Vorganges. Die in (ι) zum Ausdruck kommende logarithmische Beziehung zwischen dem Kathodenpotential und der Stromstärke, bzw. zwischen jenem und der Konzentration des Depolarisators, entspricht in vielen von F. HABER[1]) und von R. RUSS[2]) an gegebenen Elektroden genau studierten Fällen den Tatsachen. Die genannten Beziehungen lassen sich stets durch Kurven[3]), wie sie in der nebenstehenden Figur 118 gezeichnet sind, wiedergeben. In dieser stellt die ausgezogene Kurve den Einfluß wechselnder Stromstärken auf das Kathodenpotential dar; erstere sind auf der rechten Ordinate der Figur verzeichnet. Die punktierte Kurve zeigt den Einfluß wechselnder Konzentrationen, welche auf der linken Ordinate verzeichnet sind, auf das Kathodenpotential.



Figur 118.

Die Gleichung (λ) zeigt den schon oben allgemein für die Stromdichtepotentialkurven verzögerter elektrolytischer Reduktionen erörterten logarithmischen Verlauf.

Bei der sorgfältigen Verfolgung dieser Dinge zeigte sich nun aber, daß eine Gleichung von der Form (ι) den Beobachtungen quantitativ nicht streng entsprach, sondern daß die rechte Seite der Gleichung zur genauen Wiedergabe der Tatsachen noch mit einem Faktor x multipliziert werden muß, welcher größer ist als 1, und dessen Wert von den Versuchsbedingungen abhängt, aber für gegebene Arbeitsbedingungen sich als eine Konstante erwiesen hat. Genauer wird die fragliche Beziehung also wiedergegeben durch:

$$(\mu) \qquad \varepsilon = x \cdot \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{k_1 \cdot C_{RO}},$$

d. h. das für eine elektrolytische Reduktion wirklich gebrauchte Kathodenpotential ist etwas größer, als es sich nach der vorher entwickelten Theorie ergibt. Für diese haben wir bisher stillschweigend die Annahme gemacht, daß eine bestimmte Wasserstoffbeladung ungehemmt die Elektrode verläßt, wenn sie im Elektrolyten einen Abnehmer findet, daß dies also mit einer Geschwindigkeit geschieht, die nur vom Depolarisator bestimmt ist. Aus den Beobachtungen und

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) Nach Vers. 3a und 6 a. a. O.

Erörterungen über die elektrolytische Wasserstoffentwicklung wissen wir aber, daß der Weggang der Wasserstoffbeladung von der Elektrode zu gasförmigem Waserstoff kein ungehemmter ist, sondern daß die Wasserstofflegierungen, welche den Uebergang der Wasserstoffionen zu Wasserstoffgas wahrscheinlich vermitteln, und welche die Form des naszierenden Wasserstoffs ausmachen, nur mit beschränkter Geschwindigkeit zerfallen. Das muß für alle Vorgänge gelten, zu denen diese Legierungen ihren Wasserstoff hergeben sollen, also auch für die elektrolytische Reduktion. Die Folge dieser in der Elektrode liegenden hemmenden Einflüsse ist, daß für die in der Zeiteinheit erfolgende Abgabe einer bestimmten Wasserstoffmenge an einen Depolarisator diese in höherer Konzentration, also mit höherem Potential, auf der Elektrode vorhanden sein muß, als es nötig wäre, wenn der Wasserstoff ganz ungehemmt und immer vollständig die Elektrode wieder verlassen könnte. Demzufolge gelangt man von dem ohne Berücksichtigung solcher Hemmungen für eine gegebene Stromstärke und Lösungskonzentration berechneten Kathodenpotential zu dem wirklich sich einstellenden, indem man jenes mit einem Faktor multipliziert, der > 1 ist. Es wird also auch hier, wie für die Stromdichtepotentialkurven der Wasserstoffentwicklung, das den $\ln J$ enthaltende Glied mit einem Faktor multipliziert, der größer ist als $\frac{RT}{2F}$, dem bei völlig ungehinderter Wasserstoffabgabe zu erwartenden Werte; die Stromdichtepotentialkurven werden also auch hier noch stärker gekrümmt verlaufen, als es nach Gleichung (λ) der Fall sein würde. Das bestätigt also unsere bei Besprechung der Theorie der Wasserstoffentwicklung angestellten Erwägungen (S. 323).

Fügen wir schließlich noch den Fall der elektrolytischen Reduktion eines ein Gleichgewichtspotential aufweisenden Systemes an, ein Fall, welcher praktisch freilich gegenüber dem erstbesprochenen sehr zurückzutreten scheint, so nimmt für einen solchen die Formel der Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck an:

$$(\nu) \qquad -\frac{dC_{RO}}{dt} = kC_{RO}\cdot(C_H)^2\cdot O - k_1''C_R\cdot C_{H_2O}\,.\,O,$$

da in solchem Falle der durch die elektrolytische Reduktion entstandene Körper R im Sinne der Gleichung

$$R + H_2O \rightarrow RO + 2H^{\cdot} + 2\ominus,$$

also der Reduktion entgegen, sich zu betätigen strebt. In nicht zu konzentrierter wässeriger Lösung darf die Konzentration des Wassers als konstant gelten; man kann daher für (ν) auch schreiben:

$$(\nu_1) \qquad -\frac{dC_{RO}}{dt} = kC_{RO}\cdot(C_H)^2\cdot O - k_1'''C_R\cdot O.$$

In ähnlicher Weise wie oben gelangt man dann hier für eine gegebene Elektrode und für konstante $H^{\cdot}$-Konzentration zu der Formel

$$(\xi) \qquad \varepsilon = \frac{RT}{2F}\ln\frac{J + k_2C_R}{k_1C_{RO}}.$$

Auch hier muß zum Anschluß der Theorie an die Beobachtungen ein Faktor $x > 1$ eingeführt werden. Die so erhaltene Formel:

$$(o) \qquad \varepsilon = x\cdot\frac{RT}{2F}\ln\frac{J + k_2C_R}{k_1C_{RO}}$$

wurde durch die Beobachtungen von F. Haber und R. Russ für die Reduktion des Chinons auf das beste bestätigt.

II. Katalytische Einflüsse des Kathodenmaterials.

Die Formel (μ) lehrte, daß das Kathodenpotential für nicht umkehrbar verlaufende Reaktionen bei gegebener Temperatur außer von der Stromstärke und von der Konzentration des Depolarisators von den Faktoren x und k_1 abhängt. Wir sahen, daß ersterer durch die der Wasserstoffabgabe aus der Elektrode entgegenstehenden Hemmungen bedingt ist, also vom Kathodenmaterial mitbestimmt wird. k_1 erschien zunächst lediglich durch die Natur des Depolarisators beeinflußt. Da es aber Legierungen (Hydride) des Wasserstoffs mit dem Kathodenmaterial sind, welche als Vermittler der Einwirkung des Wasserstoffs auf den Depolarisator anzusehen sind, so ist es von vornherein nur wahrscheinlich, daß auch, je nach dem Wege, auf welchem bei einem gegebenen Kathodenpotential der Wasserstoff frei wird, er mit verschiedener Geschwindigkeit auf den Depolarisator wirken, also auch k_1 vom Elektrodenmaterial beeinflußt sein kann. Daraus folgt, daß für den Verlauf elektrolytischer Reduktionen das Kathodenmaterial von sehr wichtigem Einfluß sein muß. Da dieser Einfluß Faktoren ändert, welche Reaktionsgeschwindigkeiten messen, so ist er nach dem früher für solche Fälle Gesagten als ein **katalytischer** zu bezeichnen.

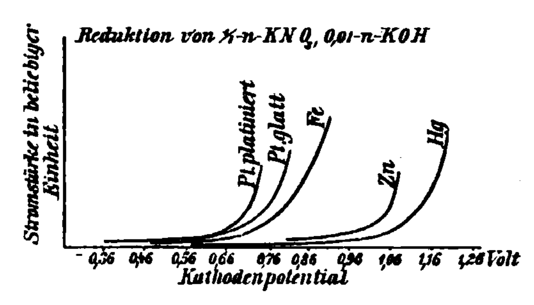
Das gleiche ist es, wenn das Kathodenmaterial selbst in den Reduktionsprozeß eingreift. Wie oben (S. 570) schon bemerkt, können lösliche Metalle, zumal im feinverteilten Zustande, als kräftige Reduktionsmittel wirken, und ganz wie kathodisch abgeschiedener Wasserstoff rein chemisch auf den Depolarisator wirken, indem sie selbst alsdann in den Elektrolyten übergehen. Erfolgt solche Wirkung rascher als die des in der Kathodenoberfläche abgeschiedenen Wasserstoffs, so erfolgt sie allein oder neben jener; die in Lösung gegangenen Metallionen können vom Strome wieder abgeschieden werden, und zwar, da sie nur eine verdünnte Lösung bildeten, leicht in schwammiger, also zu rascher chemischer Umsetzung besonders befähigter Form, reduzieren wieder usf.[1]).

---

[1]) Diese Vorstellungsweise könnte auf den ersten Blick zu theoretischen Bedenken Anlaß geben. Denn man sieht schwer ein, wie an der gleichen Elektrode dasselbe Metall aus dem Ionenzustande entladen werden soll, um alsbald in eben diesen Zustand zurückzukehren, wie unter gegebenen Umständen der gleiche Vorgang ebensogut in der einen, wie in der entgegengesetzten Richtung verlaufen soll (vgl. die Erörterung zwischen F. Haber und A. Binz, Z. Elektroch. **4**, 508; **5**, 5 u. 103; Z. phys. Ch. **32**, 255). Man kommt über die Schwierigkeit auf zwei Wegen hinweg: Der obige Einwand setzt, wenn er erhoben werden soll, voraus, daß die Kathode über ihre ganze Oberfläche völlig gleichmäßig ist, die Stromdichte also auf ihr überall ganz die gleiche ist. Das dürfte aber praktisch kaum jemals zutreffen: schon oben, als wir die Abscheidung von Zink aus saurer Lösung erörterten (S. 364), haben wir gesehen, daß an kathodisch polarisierten Zinkplatten, an denen Zink sich abscheidet, ganz sicher nicht überall die gleiche Stromdichte herrscht, daß diese vielmehr in wechselnder Weise über die Elektrode verteilt ist, ja an dieser hier und dort vorübergehend Stromlosigkeit herrschen kann. Ist die Stromdichte nun ungleichmäßig, so kann sehr wohl an einer Stelle kleiner Stromdichte etwa auf rein chemischem Wege Metall rascher in den Ionenzustand übergehen, als daraus abgeschieden werden, während an einer benachbarten Stelle, an der die geeignete Stromdichte herrscht, der Ueberschuß wieder abgeschieden werden kann.

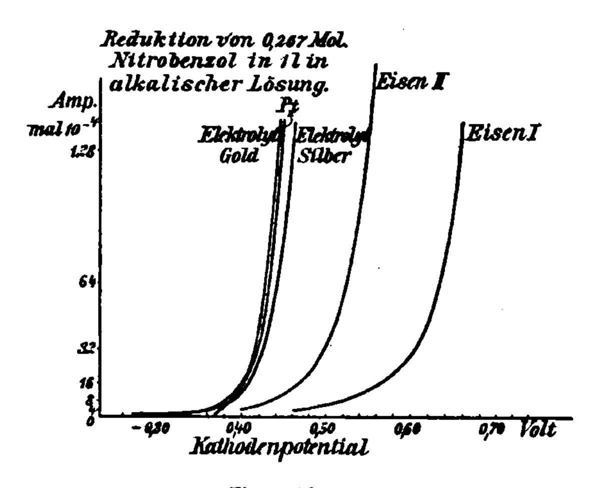
Eine zweite Möglichkeit der Deutung ist folgende: Der Ionenzustand, in den das zuerst abgeschiedene Metall nachträglich wieder in der Lösung auftritt, braucht nicht **unmittelbar** bei der Wirkung des Metalles auf einen zu reduzierenden Körper einzutreten. Das Metall kann auch mit diesem zunächst rein chemisch eine Metallverbindung geben, die es nicht ohne weiteres als Ion abspaltet, sondern erst durch weitere freiwillige Umsetzungen in Metallion und das Endprodukt der Reduktion zerfällt. Dann ist Hin- und Rückweg nicht mehr der gleiche. Daß Metallkathoden unter Strom sehr wohl Metallverbindungen geben können, wie z. B. Metallalkyle, welche unmittelbar keine Ionen liefern, ist in einer Anzahl von Fällen festgestellt; J. Tafel, Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 3626 (1907); G. H. Law, Jour. Chem. Soc. **101**, 1544 (1912). Der erwähnte Einwand darf daher auf sich beruhen, zumal mit Sicherheit nachgewiesen ist, daß oft aus einem Kathodenmetall, welches auf einen reduzierbaren, im Elektrolyten vorhandenen Körper rasch chemisch einwirkt, auch während des Stromdurchganges nachweisbare Mengen in den Elektrolyten übergehen, daß sie aber wieder verschwunden sind, wenn der reduzierbare Körper verbraucht ist (A. Chilesotti, Z. Elektroch. **8**, 282 [1902]).

Mancherlei, auf den ersten Blick recht überraschende Beobachtungen nach dieser Richtung lagen vor, ehe ihre theoretische Deutung gefunden war. So wird an Zink- oder Bleikathoden Nitrobenzol in saurer Lösung weit reichlicher zu Anilin vom Strome reduziert als an Platinkathoden[1]), an welchen der Strom nur bis zum Phenylhydroxylamin reduziert. Parallel damit geht, daß Metalle, an welchen Anilin elektrolytisch entsteht, ihrerseits sehr leicht Phenylhydroxylamin rein chemisch zu Anilin reduzieren[2]). Weitere Beispiele sind: die Reduktion der freien Salpetersäure zu Ammoniak erfolgt besonders leicht an Kupferkathoden[3]); Nitrate werden in alkalischer Lösung nur bis zu Nitriten reduziert an mit Kupferschwamm bedeckten Kathoden, welcher den gleichen Vorgang auch rein chemisch bewirken kann[4]); chlorsaure Salze unterliegen im allgemeinen nicht der elektrolytischen Reduktion, fallen ihr aber — entsprechend der besonders leichten chemischen Reduzierbarkeit der Chlorsäure durch Eisen[5]) — an Eisenkathoden, zumal solchen, die mit Eisenschwamm bedeckt und daher besonders zur Bildung von Eisenwasserstofflegierungen geeignet sind, sehr stark anheim[6]), während nicht zu schwach angesäuerte Chloratlösungen wiederum am Eisen, daneben aber auch am platinierten Platin sehr stark, erheblich weniger an Zink, doch an diesem leichter als an glattem Platin elektrolytisch reduzierbar sind[7]). Indigo wird rein chemisch durch Zink und elektrolytisch allein an Zinkkathoden zu Indigweiß reduziert[8]) usf.



Figur 119.

Diese Verhältnisse hat zuerst E. Mueller[9]) theoretisch näher untersucht und dabei vor allem experimentell festgestellt, daß zur Erzielung einer gewissen Stromstärke bei Gegenwart eines Depolarisators an verschiedenen Metallen sehr verschiedene Kathodenpotentiale erforderlich sind. Die obenstehenden, für die Reduktion einer Salpeterlösung gewonnenen Kurven erläutern dies (Fig. 119). Sie zeigen, daß die Wirkung der verschiedenen Kathodenmaterialien wesentlich in einer parallel zur Achse der Potentiale erfolgenden Verschiebung der Strompotentialkurven besteht. Ganz Aehnliches hat später R. Russ[10]) für eine Anzahl von Reduktionsprozessen festgestellt. Die in Figur 120



Figur 120.

---

1) K. Elbs, Z. Elektroch. 2, 473 (1895).
2) A. Chilesotti, Z. Elektroch. 7, 718 (1901).
3) K. Ulsch, Z. analyt. Ch. 30, 11; Z. Elektroch. 3, 546 (1896).
4) E. Mueller und J. Weber, Z. Elektroch. 9, 955 (1903).
5) W. S. Hendrixson, Amer. Chem. Jour. 32, 242 (1904).
6) F. Foerster, Z. Elektroch. 4, 386 (1898); K. Weger, Dissert. Dresden 1908.
7) A. Voege, Jour. phys. Chem. 3, 577 (1899); K. Weger, a. a. O.
8) A. Binz und A. Hagenbach, Z. Elektroch. 5, 103 (1898) u. 6, 261 (1899).
9) Z. anorg. Ch. 26, 1 (1900).
10) Z. phys. Ch. 44, 641 (1900).

wiedergegebenen Kurven zeigen die von ihm gefundene Beziehung von Kathodenpotential und Stromstärke für die Reduktion von Nitrobenzol in alkoholischer Natronlauge an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Schreibt man die Gleichung (μ) in die Form

$$(\pi) \qquad \varepsilon + x \frac{RT}{2F} \ln k_1 = x \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{C_{RO}},$$

so sieht man, daß bei gegebenem Betrage von C_{RO} je nach der Größe von k_1 zu ε ein mehr oder weniger erheblicher, konstanter Betrag zu addieren ist, um einen bestimmten Wert von J zu erreichen, d. h. durch wechselnde Beträge von k_1 wird eine Verschiebung der Strom-Potentialkurven parallel zur ε-Achse hervorgerufen. Wenn nun tatsächlich in vielen Fällen beobachtet ist, daß der Einfluß des Elektrodenmaterials in einer solchen Parallelverschiebung der Strom-Potentialkurven besteht, so ist damit erwiesen, daß der oben ausgesprochenen Erwartung gemäß das Kathodenmaterial den Faktor k_1 in erheblichem Maße beeinflußt. Je stärker die durch ein Elektrodenmaterial einem Reduktionsvorgang erteilte katalytische Beschleunigung ist, je größer für ihn also k_1 wird, einer um so geringeren kathodischen Polarisierung bedarf es nach Gleichung (π), um bei gegebener C_{RO} die Reduktion mit bestimmter Stromstärke durchzuführen.

Ein Blick auf die Kurven Fig. 119 und 120 lehrt nun aber, daß der Einfluß des Elektrodenmaterials nicht ausschließlich in einer Parallelverschiebung der Kurven beruht, sondern daß diese auch von Fall zu Fall etwas verschiedene Krümmung zeigen. Für eine logarithmische Kurve $z = a \ln y$ bestimmt der Parameter a die Krümmung. Diesem Parameter entspricht in Formel (π) der Faktor x. Da auch dieser, wie betont, vom Elektrodenmaterial abhängt, muß dieses auch für die Krümmung der die Beziehungen von Potential und Stromstärke wiedergebenden Kurve, bzw. der Stromdichtepotentialkurve, bestimmend sein. Besonders hervorzuheben sei, daß die beiden hier zutage tretenden Einflüsse des Elektrodenmaterials sich schon für die Stromdichtepotentialkurven der Wasserstoffentwicklung zeigten, sowohl die Verschiebung längs der ε-Achse als auch die Aenderung der Krümmung (S. 321 u. f.). In beiden Fällen dürften also diese Erscheinungen auf gleichen Ursachen beruhen.

Ganz wie wir es für die elektrolytische Wasserstoffentwicklung schon sahen, ist auch für die elektrolytische Reduktion nicht allein die chemische Natur des Elektrodenmaterials für seine Beeinflussung der Geschwindigkeit der Reduktion bestimmend, sondern diese ist auch sehr stark abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit und der Vorgeschichte der Elektrode. Wird eine solche in Abwesenheit des Depolarisators, also unter Wasserstoffentwicklung, vorpolarisiert, so kann dadurch, wie R. Russ fand, eine daran sich anschließende Reduktion des Depolarisators sehr erleichtert werden. Die Aufrauhung der Elektrode durch die Wasserstoffentwicklung (S. 312 u. 319) begründet diese Erscheinung. Der durch sie der Elektrode erteilte Zustand erwies sich freilich als ein nur vorübergehender; er verschwindet schnell bei Stromunterbrechung, langsam, wenn an ihr elektrolytische Reduktion ohne Wasserstoffentwicklung stattfindet. In Kurvenzeichnung Fig. 120 entspricht die mit Eisen I bezeichnete Kurve einer nicht vorpolarisierten, die mit Eisen II bezeichnete einer stark unter Wasserstoffentwicklung vorpolarisierten Eisenkathode.

Freilich kann, wenn auch seltener, das Umgekehrte eintreten: Titansulfatlösungen werden an einer Platinelektrode weit schwerer reduziert, wenn an dieser Wasserstoff entwickelt wurde, als wenn die Kathode von vornherein wasserstofffrei war.

Wie außerordentlich stark die Vorgeschichte der Elektrode den Wert von k_1 beeinflussen kann, zeigen folgende für die Reduktion von Hypochloritlösungen ermittelten Werte.

Metall und Vorpolarisierung der Elektrode	Konzentration des Hypochlorits in Aequivalenten in 1 Liter	Kathodenpotential in Volt bei $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ Ampere auf 1,5 qcm	Funktion $\varepsilon \cdot F = a \log \frac{J}{k_1 C_{RO}}$ für $T = 273 + 25^0$
Platin, ohne Vorbehandlung	0,057	—	$0{,}2086 \log \frac{J}{0{,}0301 \cdot 10^4 C_{RO}}$
Platin, lange und stark vorpolarisiert	0,8	+ 0,4520	$0{,}0996 \log \frac{J}{8310 \cdot 10^4 C_{RO}}$
Elektrolyt-Gold, schwach vorpolarisiert	0,457	—	$0{,}1793 \log \frac{J}{5{,}22 \cdot 10^4 C_{RO}}$
Eisen, stark vorpolarisiert	0,8	+ 0,0870	$0{,}1444 \log \frac{J}{0{,}131 \cdot 10^4 C_{RO}}$
Eisen, schwach vorpolarisiert	0,8	+ 0,0325	—

Da das Kathodenmaterial elektrolytische Reduktionen infolge seiner mittelbaren oder unmittelbaren Wechselwirkung mit dem Depolarisator beeinflußt, so liegt auf der Hand, daß bei verschiedenen Depolarisatoren bald das eine, bald das andere Metall das günstigste Kathodenmaterial sein wird[1]). Auch der Uebergang von alkalischem zu saurem Elektrolyten beeinflußt die Wirksamkeit der Metalle verschiedenartig, was darin vielleicht seinen Grund hat, daß aus Alkalilösungen auch kleine Mengen der Alkalimetalle mit dem Kathodenmaterial in Legierung treten können. Die folgenden, den Messungen von Russ entnommenen Werte erläutern dies.

Elektrodenmetall	Depolarisator Nitrobenzol 0,267 Mol in 1 Liter		Depolarisator p-Nitrophenol 0,066 Mol in 1 Liter
	in alkoholisch-alkalischer Lösung	in alkoholisch-saurer Lösung	in alkoholisch-alkalischer Lösung
	Kathodenpotential bei $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm	Kathodenpotential bei $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm	Kathodenpotential bei $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Amp. auf 1,5 qcm
Elektrolyt-Gold	— 0,4012 Volt	+ 0,1057 Volt	— 0,5654 Volt
Blankes Platin	— 0,4050 „	— 0,0674 „	— 0,5758 „
Elektrolyt-Silber	— 0,4095 „	—	— 0,5538 „
Gewalztes Silber	—	—	— 0,5633 „
Eisen[2])	— 0,5510 „	—	— 0,5970 „
Nickel[2])	— 0,7058 „	—	— 0,5816 „

IIb. Katalytische Einflüsse im Elektrolyten.

Der Umstand, daß verschiedene Stoffe unter gleichen Bedingungen sehr verschieden schnell kathodisch reduziert werden können, bedingt noch eine besondere Art katalytischer Einflüsse. Werde z. B. ein Stoff A unter gegebenen

[1]) Vgl. auch W. Loeb und J. Schmitt, Z. Elektroch. **10**, 756 (1904).
[2]) Die Elektroden sind nicht vorpolarisiert.

Bedingungen sehr schnell zu A', ein Stoff B aber nur sehr langsam zu B' reduziert, so kann der Fall eintreten, daß A' auf B rein chemisch sehr schnell reduzierend zu wirken vermag und dabei B' erzeugt und wieder in A übergeht. Liegen solche Verhältnisse vor, so genügt oft schon ein kleiner Zusatz von A zu dem B enthaltenden Elektrolyten, um bei Stromdurchgang eine rasche und glatte Reduktion von B zu B' zu erreichen. Der Mechanismus dabei ist der, daß der Strom allein A zu A' reduziert, dieses sehr rasch auf B einwirkt, dabei sich in A zurückverwandelt, wieder dem Einfluß des Stromes unterliegt usf. A bestimmt hierbei das Potential der Kathode und dient als Wasserstoffüberträger zwischen der Kathode und B; indem diese Uebertragung weit rascher als die unmittelbare Einwirkung des Elektrolytwasserstoffs auf B vor sich geht, wirkt A katalytisch, und zwar durch Uebertragungskatalyse, auf die Reduktion von B zu B'; zugleich dient A als Potentialregler (vgl. S. 224). Solche Erscheinungen sind sehr häufig und mannigfach. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Reduktion der Chlorsäure. An einer Platinkathode verläuft sie träge. Setzt man der Lösung aber Vanadinsäure zu, so wird, weil diese sehr schnell vom Strome zu $V^{\cdots}$-Salz reduziert wird, und dieses sehr rasch Chlorsäure zu ClO_2 reduziert, indem es in Vanadinsäure zurückgeht, die Reduktion der Chlorsäure sehr beschleunigt und verläuft bei einem der Reduktion der Vanadinsäure entsprechenden Kathodenpotential. Hierbei tritt noch die weitere Komplikation ein, daß ClO_2 weit rascher als $HClO_3$ der weiteren Reduktion bis zu Cl' unterliegt, also dadurch noch eine besondere depolarisierende Wirkung hervorgerufen wird[1]).

III. Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Reduktionen.

Daß die Temperatur auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen von Einfluß sein muß, folgt schon aus der Tatsache, daß sehr allgemein beschränkte Reaktionsgeschwindigkeiten durch Temperatursteigerung stark erhöht werden. Mit steigender Temperatur wird also vor allem k_1 anwachsen; auch scheint x dann kleiner zu werden; daraus folgt, daß bei erhöhter Temperatur die Strom-Potentialkurve steiler verlaufen muß, und daß diese Kurven dadurch vor allem eine Verschiebung längs der ε-Achse auf niedere Potentialwerte erfahren müssen, der depolarisierende Einfluß der der Reduktion unterliegenden Stoffe also zunehmen wird. Dem entspricht durchaus die Erfahrung.

IV. Stufenweise Reduktion.

Sehr oft kommt es vor, daß ein Depolarisator nicht ein einziges Reduktionsprodukt liefert, sondern deren mehrere, von denen immer eines sauerstoffärmer bzw. wasserstoffreicher als das vorangehende wird, daß also die Reduktion des Depolarisators stufenweise erfolgt. Die Reihe HNO_3, HNO_2, $H_2N_2O_2$, H_2NOH, H_3N ist ein Beispiel hierfür.

Drücken etwa die Gleichungen

$$\text{(I)} \qquad RO_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow RO + H_2O$$

$$\text{(II)} \qquad RO + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow R + H_2O$$

zwei nicht umkehrbar verlaufende Reduktionsstufen aus, so gilt an einer gegebenen Elektrode für den ersteren Vorgang nach (ε):

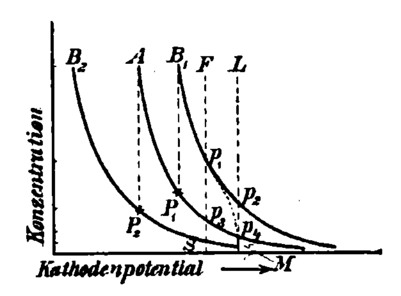
$$(\varrho) \qquad \varepsilon' = x' \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{k_1' C_{RO_2}},$$

und für den zweiten:

$$(\sigma) \qquad \varepsilon'' = x'' \frac{RT}{2F} \ln \frac{J}{k_1'' C_{RO}}.$$

[1]) R. Luther, Z. Elektroch. **13**, 437 (1907).

Wir wollen uns nun zunächst vorstellen, es würde jeder der beiden Vorgänge für sich an einer Elektrode von gegebener Größe und bestimmtem Material mit konstanter, und zwar Vorgang (I) mit erheblicher, Vorgang (II) mit sehr kleiner Stromstärke durchgeführt, und in der Lösung von RO_2 wie in der von RO herrsche anfangs eine und dieselbe Molekularkonzentration. Dann würden durch die Reduktion diese beiden Depolarisatoren, jeder in seiner Lösung, allmählich ihre Konzentration vermindern. Damit mag sich dann das Kathodenpotential etwa längs der Kurven A und B_1 (Fig. 121) verändern, wobei A dem Vorgang (I) und seiner Stromstärke, B_1 dem Vorgang (II) und der für diesen gedachten Stromstärke entsprechen soll. Man sieht, anfangs braucht Vorgang (I), auch wenn seine Konzentration unter den Anfangswert A herabsinkt, ein weniger kathodisches Potential, trotz seiner beträchtlichen Stromstärke, als Vorgang (II) bei seiner sehr kleinen Stromstärke. Wären RO_2 und RO zu gleichen Molekülen in derselben Lösung, so könnte also anfangs RO_2 zu RO mit großer Stromstärke reduziert werden, während RO nur mit einer gegen diese sehr kleinen, anfangs sogar verschwindend kleinen Stromstärke zu R reduziert würde. Die Reduktion führt dann praktisch zunächst nur zu RO, verliefe also nur in der ersten Stufe. Bei allmählicher Verminderung von C_{RO_2} rückt aber das Kathodenpotential, z. B. vom Punkte P_1 ab, beim Vorgang (I) so weit vor, daß nun auch Vorgang (II) mit sehr kleiner Stromstärke möglich würde, wenn im Elektrolyten für Vorgang (I) auch RO in einer dem Punkt B_1 entsprechenden Konzentration anwesend wäre; je weiter aber durch Vorgang (I) C_{RO_2} abnimmt, um so kleinere Konzentrationen von RO brauchten anwesend zu sein, damit es bei den an der Kathode vorhandenen Potentialen mit kleiner Stromstärke mitreduziert würde. Tatsächlich wird nun aber RO_2 zu RO reduziert, d. h. wenn C_{RO_2} allmählich abnimmt, steigt C_{RO} im gleichen Maße. Dadurch wird stets C_{RO_2} so weit abnehmen, C_{RO} so weit ansteigen, daß die von jedem von ihnen jetzt vorhandene Konzentration bei demselben Kathodenpotential, wenn auch zunächst mit sehr verschiedenen Anteilen der gesamten Stromstärke, reduziert wird: unter den Produkten der elektrolytischen Reduktion von RO_2 wird jetzt auch R auftreten. Nachdem dieser Punkt erreicht ist, würde der Strom, weil ja der größte Teil desselben auf Vorgang (I) entfällt, immer noch C_{RO} steigern. Würde jetzt die den Vorgang (II) bewirkende Stromstärke die gleiche bleiben, wie kurz vorher, so wäre für Vorgang (II) ein Potential erforderlich, welches unterhalb des zuvor benutzten Kathodenpotentials läge. Da dieses aber nicht von selbst herabgeht, muß die auf Vorgang (II) entfallende Stromstärke größer werden, wodurch das Kathodenpotential für Vorgang (II) bei dem erlangten Werte von C_{RO} wieder gesteigert wird, Kurve B_1 für die reine Lösung von RO nach rechts verschoben würde. Bleibt die ganze durch die Kathode fließende Stromstärke konstant, so muß also, nachdem Vorgang (II) neben (I) eingetreten ist, jener einen immer größeren, dieser einen immer kleineren Teil der Stromstärke auf sich ziehen. Durch letzteres Moment würde Kurve A für die reine Lösung von RO_2 immer mehr nach links verschoben, dem immer weiter ansteigenden Kathodenpotential werden also immer kleinere, der Kurve A angehörende Ordinaten entsprechen, d. h. die jetzt neben größeren Mengen von RO in der Lösung noch verbleibenden Mengen von RO_2 werden immer kleiner und verschwinden schließlich, während RO und R als Reduktionsprodukte verbleiben. Je ferner bei den für (I) und (II) angenommenen Stromstärken Kurve B_1 von Kurve A liegt, um so mehr wird R unter den Reduktionsprodukten zurücktreten, um so glatter die Reduktion von



Figur 121.

RO_2 mit der anfangs für Vorgang (I) gewählten Stromstärke nur bis zur ersten Stufe, bis zu RO, verlaufen.

Der Fall ist ein Analogon der Erscheinungen, die eintreten, wenn etwa zwei edlere Metalle nebeneinander in der gleichen Lösung vorhanden sind, und diese mit gegebener konstanter Stromstärke elektrolysiert wird. Wie wir wissen, scheidet hier der Strom zunächst das edlere der beiden Metalle ab, bis seine Konzentration so klein, das Kathodenpotential so hoch geworden ist, daß auch das unedlere Metall mitabgeschieden werden kann. Dies tritt bei der geringen Verschiebung, die — wenigstens bei reversibler Metallabscheidung — das Kathodenpotential auch bei starker Konzentrationsverminderung der der Abscheidung unterliegenden Metallionen erfährt, gewöhnlich unstetig ein, indem das Potential ein Grenzstromgebiet durcheilt. In dieser Hinsicht unterscheidet sich der Verlauf der gewöhnlichen elektrolytischen Reduktionen von dem der reversiblen Metallabscheidung, da jene über ein beträchtliches Potentialgebiet hin schon mit sehr kleinen Stromdichten verlaufen, ehe sie einen größeren Umfang annehmen. Daher begleitet, streng genommen, ein schwerer verlaufender Reduktionsvorgang einen leichter verlaufenden immer schon in sehr geringem Umfange, ehe er merklich wird, und es verschiebt sich daher das Verhältnis der auf beide entfallenden Anteile der Stromstärke weit stetiger als im Falle der Metallabscheidung.

Es wäre nun aber unrichtig, unter der Annahme, daß ein Körper stets um so schwerer reduzierbar sei, je sauerstoffärmer er ist, die Kurvenlage von A und B_1 in Fig. 121 für die Vorgänge (I) und (II) für die einzig mögliche zu halten. Vielmehr ist nicht der Sauerstoffgehalt eines Depolarisators, sondern die Geschwindigkeit, mit welcher sein Sauerstoff mit kathodischem Wasserstoff reagiert, für das Reduktionspotential bestimmend, und es ist tatsächlich, wie die Erfahrung gelehrt hat, ebensowohl auch die in Fig. 121 angegebene Kurvenlage von A und B_2 für Vorgänge nach dem Schema (I) und (II) möglich; die Kurven B_2 und A mögen sich auf gleiche Stromstärken beziehen. Diese Kurvenlage zeigt den Körper RO bei gleicher Konzentration als einen stärkeren Depolarisator, als es RO_2 ist. Man sieht, RO braucht in diesem Falle eine verhältnismäßig kleine Konzentration (etwa P_2 entsprechend) zu erreichen, um auch bei großer Konzentration von RO_2 (etwa A entsprechend) mit diesem reduziert zu werden. Je weiter B_2 von A abliegt, um so eher wird das erste Reduktionsprodukt von RO_2, also RO, seinerseits einen erheblichen Anteil der Stromstärke auf sich lenken und weiter zu R reduziert werden, um so eher hat es den Anschein, als führte die Elektrolyse RO_2 unmittelbar in R über.

Ein solcher Fall liegt z. B. vor bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols $C_6H_5NO_2$, welches dabei zunächst in Nitrosobenzol C_6H_5NO übergeht. Dieses ist aber seinerseits bei gleicher Konzentration sehr viel leichter reduzierbar als Nitrobenzol und geht dabei in Phenylhydroxylamin über. Daher werden schon sehr kleine Konzentrationen des Nitrosobenzols neben Nitrobenzol alsbald weiter reduziert, und es hätte den Anschein, als sei Phenylhydroxylamin dessen erstes Reduktionsprodukt, wenn sich nicht stets auch kleine Mengen von Nitrosobenzol in der reduzierten Lösung nachweisen ließen [1]).

Dieser Fall findet bei der elektrolytischen Metallabscheidung sein Analogon z. B. in den Erscheinungen, die eintreten, wenn etwa bei der Kupferraffination durch ein zu hohes Anwachsen des Anodenpotentials dauernd kleine Mengen von Silber in Lösung gingen; da Silber zur Abscheidung auch in kleinster Konzentration ein geringeres Kathodenpotential verlangt als große Kupferkonzentrationen, wird es, sobald es an die Kathode gelangt, der Lösung entzogen, kann sich also in ihr nicht anreichern.

Will man eine Reduktion nur bis zu einer bestimmten Zwischenstufe durch-

---

[1]) F. Haber, Z. Elektroch. 4, 506 (1898).

führen, so kann das also nur unter Bedingungen geschehen, bei denen die Kurvenlage $A—B_1$ vorhanden ist.

Auch dann kann man die Weiterreduktion von *RO* nur ausschließen, wenn man das Kathodenpotential tiefer hält, als es für Vorgang (II) etwa für größere Konzentration an *RO* und kleine Stromstärke nötig wäre, also ehe es z. B. auf den dem Punkte P_1 entsprechenden Wert gelangt wäre. Das kann, da die dauernde Konzentrationsabnahme von RO_2 das Potential zu steigern sucht, nur dadurch geschehen, daß man in dem Maße, wie die Konzentration von RO_2 abnimmt, die Stromstärke vermindert. Das ist das Gegenstück zur Metalltrennung mit begrenztem Kathodenpotential (S. 462). In der Tat kann man in der gleichen Weise auch Reduktionen auf bestimmten Zwischenstufen halten, wie es zuerst HABER festgestellt hat[1]. Aus den vorerwähnten grundsätzlichen Unterschieden zwischen der Beziehung des Kathodenpotentials zu den Konzentrationen irreversibel reduzierbarer Stoffe und reversibel abscheidbarer Metalle ergibt sich aber, daß eine Trennung zweier Reduktionsstufen mit begrenztem Kathodenpotential gewöhnlich nicht in dem Grade der Vollständigkeit möglich ist, wie die zweier Metalle, da die Geschwindigkeit von Vorgang (II) auch bei niedrigen Potentialen gegenüber der von Vorgang (I) theoretisch nicht als unendlich klein anzusehen ist, und zwar um so weniger, auf je kleinere Werte die Gesamtstromstärke im Laufe der Reduktion einzustellen ist.

Die gegenseitige Lage der den Vorgängen (I) und (II) bei gleicher Stromstärke entsprechenden Konzentration-Potentialkurven kann durch die Wahl des Elektrodenmaterials oft sehr erheblich verändert werden. Durch diese kann man also auch die Produkte der Reduktion eines Depolarisators oft willkürlich beeinflussen. Wir werden Beispiele hierfür weiter unten mehrfach kennen lernen.

d) Elektrolytische Reduktion unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung; Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Reduktion.

Wie eingangs dieses Kapitels dargetan wurde, haben wir neben der Wirkung von Oxydationsmitteln auch den Vorgang der Wasserstoffentwicklung mit zu berücksichtigen, für die Wiederabgabe von Wasserstoffbeladungen, die vom Strome einer Kathode erteilt wurden. Bisher haben wir unsere Erörterungen unter der Annahme angestellt, daß der zu reduzierende Körper ein sehr guter Depolarisator ist, die kathodische Wasserstoffentwicklung bei seiner Reduktion also außer Betracht bleiben darf. Diese Annahme soll nun fallen gelassen werden. Ihr kann offenbar nur solange entsprochen werden, als das Kathodenpotential unter dem für den Beginn der Wasserstoffentwicklung aus dem vorliegenden Elektrolyten und an dem angewandten Elektrodenmaterial erforderlichen Werte liegt. In Fig. 121 sei dieser Wert durch die Senkrechte *FS* bezeichnet, die Kurven B_2, A, B_1 sollen jetzt drei verschiedenen Depolarisatoren entsprechen, wenn diese, jeder für sich in gesonderter Lösung, an einer Elektrode gegebener Größe und gegebenen Materials mit der gleichen Stromstärke J reduziert werden. Steigt nun dabei z. B. für den der Kurve B_1 entsprechenden Depolarisator das Kathodenpotential in dem Maße, wie der Verbrauch des Depolarisators fortschreitet, so schneidet B_1 die Linie *FS* in p_1. Von dieser Konzentration des Depolarisators an muß bei der gedachten Stromstärke J neben der weiteren Reduktion auch Wasserstoffentwicklung stattfinden. Dicht über dem zu ihrem Beginn erforderlichen Potential verläuft diese nur mit kleiner Stromstärke, also hier nur mit einem kleinen Teil von J. Würde mit dem vollen Betrage von J Wasserstoff entwickelt, so wäre dazu ein höheres, unter Umständen (s. S. 311) sehr viel höheres Potential als zum Beginn dieses Vorganges erforderlich. In Fig. 121 bezeichne

[1] F. HABER, Z. Elektroch. **4**, 506 (1898).

die Senkrechte *LM* diesen Wert. Diese Linie zeigt die Grenze, bis zu welcher bei konstant gehaltener $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten bei der Stromstärke *J* an der gedachten Elektrode jetzt das Potential steigen kann; denn für die Wasserstoffentwicklung gibt es dann kein Hemmnis mehr. Innerhalb der Potentiale *FS* und *LM* wird nun der der Kurve B_1 entsprechende Depolarisator unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung reduziert, welche in dem Maße, als seine Konzentration abnimmt, immer mehr an Umfang gewinnt. Da die Stromstärke, mit welcher die Reduktion des B_1 entsprechenden Depolarisators stattfindet, ein immer kleinerer Bruchteil von *J* wird, kann nach Formel (ι) auch die Konzentration, bis zu welcher der Depolarisator bei gegebenem Potential reduziert wird, ein immer kleinerer Bruchteil derjenigen werden, welche bei der Stromstärke *J* demselben Potential entspräche, d. h. es hindert nichts, daß die Reduktion des Depolarisators eine sehr weitgehende wird. Das Kathodenpotential wird aber jetzt mit abnehmender Konzentration des Depolarisators von p_1 an nicht mehr längs der Kurve B_1, z. B. nach p_2 und darüber hinaus, ansteigen, wie es bei konstanter Stromstärke ohne Wasserstoffentwicklung geschehen müßte, sondern es wird die Kurve $p_1 M$ die Beziehungen von Konzentration des Depolarisators und Kathodenpotential wiedergeben.

Innerhalb der Potentialgrenzen *FS* und *LM* geschieht also die Reduktion des zu B_1 gehörigen Depolarisators mit immer kleiner werdender Stromausbeute. Wie groß diese in irgendeinem Abschnitt des Vorganges ist, stellt man am besten in der oben (S. 48) geschilderten Weise fest, durch Vergleichung der aus einer elektrolytischen Zelle und gleichzeitig aus einem Knallgascoulometer entwickelten Wasserstoffmengen.

Die Lage der Kurven *A* und B_2 zu *FS* zeigt ferner, im Einklange mit Formel (ι), daß, je stärker ein Körper eine Kathode depolarisiert, um so weiter seine Konzentration vermindert werden muß, bevor bei gegebener Stromstärke das an dieser Kathode zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Potential erreicht ist, und dieser Vorgang einsetzt. Da es immer die K o n z e n t r a t i o n des Depolarisators ist, welche die Erscheinungen bestimmt, so ergibt sich als selbstverständliche Folgerung, daß eine gegebene Menge eines Depolarisators um so vollständiger mit theoretischer Stromausbeute reduziert werden wird, in je kleinerem Volumen sie gelöst ist.

Ferner lehrte Formel (μ), wenn wir sie ebenso wie es bei Formel (λ) geschah, statt auf die Stromstärke, auf die Stromdichte beziehen:

$$(\tau) \qquad \varepsilon = x \frac{RT}{2F} \ln \frac{D}{k_1' \cdot C_{RO}},$$

daß das Kathodenpotential außer von der Konzentration des Depolarisators bei gegebener Temperatur von der Stromdichte *D* und der Konstanten k_1' abhängt, die der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Reduktionsvorganges proportional ist. Je größer k_1', also ein je besserer Depolarisator der zu reduzierende Körper ist, um so höhere Stromdichten darf man anwenden, ohne bestimmte niedere Kathodenpotentiale zu überschreiten.

Daher wird man eine elektrolytische Reduktion mit theoretischer Stromausbeute bei um so höherer S t r o m d i c h t e durchführen können, je stärker der zu reduzierende Körper depolarisiert; alle Einflüsse, welche sein Depolarisationsvermögen erhöhen, z. B. gesteigerte Temperatur, werden auch ohne Verschlechterung der Ausbeute eine Steigerung der Stromdichte erlauben. Schwach depolarisierende Oxydationsmittel wird man dagegen zweckmäßig mit geringen Stromdichten reduzieren, um gute Stromausbeuten zu erhalten.

Ein Beispiel hierfür ist die Tatsache[1]), daß man in alkalisch-alkoholischer

[1]) K. ELBS und O. KOPP, Z. Elektroch. 5, 108 (1898).

Lösung beim Siedepunkt des Alkohols Nitrobenzol mit Stromdichten bis 0,09 Amp./qcm ohne Wasserstoffentwicklung bis zum Azobenzol reduzieren kann. Letzteres aber ist noch weiter reduzierbar, bildet freilich einen sehr viel schlechteren Depolarisator als Nitrobenzol. Sobald also dieses in der Lösung verschwunden ist, beginnt lebhafte Wasserstoffentwicklung, verschwindet aber, wenn man die Stromdichte auf etwa 0,02 Amp./qcm vermindert, und nun wird Azobenzol fast vollständig und mit theoretischer Stromausbeute zu Hydrazobenzol reduziert.

c) Wirkung der Ueberspannung des Wasserstoffs auf die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe.

Es gibt eine Reihe von Körpern, welche keine ausgesprochenen Oxydationsmittel sind aber trotzdem mit naszierendem Wasserstoff reagieren und auch elektrolytisch reduzierbar sind. Diese verlangen hierzu aber gewöhnlich ein Kathodenpotential, welches nur wenig unter oder gar über dem zur Wasserstoffentwicklung aus dem gleichen Elektrolyten erforderlichen Mindestpotential liegt. Solche schwer reduzierbaren Körper sind z. B. Ketone, Oxime oder hydrierbare Stoffe, wie etwa das Pyridin.

Die Bedingung, welche zu erfüllen ist, um diese Körper mit einigermaßen befriedigender Stromausbeute bzw. überhaupt erst elektrolytisch zu reduzieren, besteht, wie man sieht, darin, daß man das zur Wasserstoffentwicklung mit bestimmter Stromdichte erforderliche Potential so weit steigert, daß es mindestens gleich ist dem zur Reduktion einer größeren Konzentration jener Stoffe mit der gleichen Stromstärke notwendigen Potentiale.

Formel (τ) können wir für konstantes C_{RO} auch schreiben:

$$(\varphi) \qquad \varepsilon = x\,\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{k_1''} + x\,\frac{RT}{2F}\ln D.$$

Wird k_1'' für die hier betrachteten schwer reduzierbaren Körper sehr klein, so wird das erste, für konstante Temperatur konstante Glied der Formel (φ) verhältnismäßig groß. Bezeichnen wir es mit a_R und den konstanten Faktor des zweiten Gliedes mit b_R, wobei der Index R die Beziehung zum Reduktionsvorgange kennzeichnen soll, so wird

$$(\chi) \qquad \varepsilon_R = a_R + b_R \ln D.$$

Andererseits lernten wir für die Wasserstoffentwicklung aus gegebener $H^{\cdot}$-Konzentration früher die Beziehung

$$(\psi) \qquad \varepsilon_H = a_H + b_H \ln D$$

kennen (S. 322), wobei der Index H die Konstanten als auf den Vorgang der Wasserstoffentwicklung bezüglich bezeichnen soll. Die Konstanten a_R und b_R nehmen nach der früheren Entwicklung bestimmte Werte nur für eine gegebene, konstante $H^{\cdot}$-Konzentration an. Kommen beide Vorgänge für den gleichen Elektrolyten, also für die gleiche $H^{\cdot}$-Konzentration, in Betracht, so sind die Konstanten beider Formeln unmittelbar vergleichbar.

Die Bedingung zur Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe kommt also darauf hinaus, daß, wenn durch die Größe von a_R das Potential ε_R auf Beträge gelangt, die zur Wasserstoffentwicklung ausreichen können, durch Steigerung von a_H für diese ε_H mindestens dicht an ε_R heran oder besser über dieses hinaus verlegt wird. Wie wir früher sahen, nimmt a_H an Metallen wie Blei, Quecksilber, Kadmium, Thallium besonders hohe Werte an. Durch Anwendung derartiger

Kathoden wird also die Ordinate *FS* in Fig. 121 weit nach rechts verschoben. An solchen Kathoden ist es also möglich, auch Körper, welche bei kleiner Ueberspannung nicht oder kaum mehr reduzierbar sind, einer erheblichen elektrolytischen Reduktion zugänglich zu machen. Dieser Zweck wird um so besser erreicht werden, je mehr auch b_H über b_R liegt und so (vgl. S. 322) bei Steigerung von D der Abstand zwischen ε_H und ε_R eine noch weitere Vergrößerung erfährt.

Diese Erscheinungen sind namentlich von J. Tafel[1]) systematisch untersucht worden, welcher im Blei, Quecksilber und Kadmium, denen sich auch Thallium[2]) anreiht, in der Tat die für die Reduktion, z. B. von Körpern mit der *CO*-Gruppe, geeignetsten Elektrodenmaterialien fand und feststellte, daß deren Wirksamkeit auf der Möglichkeit beruht, an ihnen ein besonders hohes Kathodenpotential zu erreichen.

Bei der meist in schwefelsaurer Lösung durchgeführten Reduktion so schwer zu reduzierender Stoffe entweicht, stets schon am Anfang der Elektrolyse oder sehr bald nach ihrem Beginn, Wasserstoff in nachweisbarer und mit Abnahme der Konzentration des reduzierbaren Stoffes zunehmender Menge, also mit einem immer steigenden Anteile der kathodischen Stromdichte, und bestimmt die Lage des Kathodenpotentials. An Metallen, an welchen die Wasserstoffentwicklung nicht zu so hohem Potential führt wie an *Hg, Pb, Cd* oder *Tl*, also z. B. an *Pt, Au, Ag, Cu, Ni*, können solche Reduktionswirkungen nicht erreicht werden, und sie bleiben auch bei Benutzung der erstgenannten Kathodenmaterialien aus, wenn im Elektrolyten geringe Mengen der letzteren Metalle vorhanden sind und nach ihrer kathodischen Abscheidung das zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Potential herabsetzen. Hierzu können schon die äußerst kleinen Mengen Platin ausreichen, welche der Strom aus einer von einem Diaphragma umgebenen Anode aus diesem Metalle in verdünnter Schwefelsäure löst (S. 426) und nach der Kathode überführt; gelangen auch nur Spuren von Platin auf solchem Wege an eine Bleielektrode, so wird deren Potential rasch, z. B. um 0,5 Volt weniger kathodisch, und eine vorher an ihr mit guter Stromausbeute verlaufende Reduktion eines schwer reduzierbaren Stoffes hört völlig auf.

In der Ermöglichung der Reduktion schwer reduzierbarer Stoffe lernen wir also einen zweiten Einfluß des Elektrodenmaterials auf elektrolytische Reduktionen kennen. Dieser kann dahin gekennzeichnet werden, daß Kathoden mit großer Ueberspannung dem in ihrer Oberfläche freiwerdenden Wasserstoff erst eine so hohe freie Energie zu erlangen gestatten, um die auch für schwierige Reduktionen erforderliche Triebkraft zu besitzen. Die früher erörterten Einflüsse des Elektrodenmaterials wirken dagegen dahin, daß sie die einer Reduktion entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindern. Jener das Kathodenpotential steigernde Einfluß des Elektrodenmaterials äußert sich in einer Erhöhung von a_H *bzw.* b_H während dieser die Größen a_R und b_R herabsetzt, also zu einer Potentialverminderung führt. Danach ist es möglich, experimentell festzustellen, in welchem Sinne ein Eektrodenmetall in einem gegebenen Falle

[1]) Berichte d. D. Chem. Ges. **33**, 2209 (1900); **35**, 1510 (1902); Z. phys. Ch. **34**, 187 (1900); Z. Elektroch. **8**, 281 u. 604 (1902); J. Tafel und K. Naumann, Z. phys. Ch. **50**, 713; J. Tafel und B. Emmert, Z. phys. Ch. **52**, 349 (1905); **54**, 433 (1906); speziellere Arbeiten s. u. Vgl. hierzu auch die Erörterung zwischen F. Kaufler und Erich Mueller (Z. Elektroch. **13**, 633, 681 [1907]; **14**, 321 429, 737, 749 [1908]; **16**, 236 [1910]). Dabei sprach ersterer die Ansicht aus, daß, da die der Ueberspannung entsprechende elektrische Energie an der Kathode in Wärme übergeht, also dicht an ihr eine um so höhere Temperatursteigerung hervorbringt, je höher sie ist, die Wirkung der Ueberspannung lediglich auf solcher örtlichen Temperaturerhöhung an der Kathode und der von dieser veranlaßten Reaktionsbeschleunigung beruht. Erich Mueller konnte aber überzeugend dartun, daß diese, das Wesen der Ueberspannung und ihrer Wirkung ganz verkennende Auffassung mit sehr vielen Tatsachen unvereinbar ist, und daß die Beobachtungen, auf die Kaufler seine Ansicht gegründet hatte, nicht richtig waren.

[2]) G. Zerbes, Z. Elektroch. **18**, 619 (1902).

wirkt. Die beiden Richtungen der Wirksamkeit, die hier möglich sind, wurden schon 1898 von W. OSTWALD klar gekennzeichnet[1]).

Man darf dies nun freilich nicht in dem Sinne verstehen, als wenn die beiden Wirkungsarten des Elektrodenmetalles sich gegenseitig ausschlössen. Das ist nicht der Fall. Es treten vielmehr auch an Elektroden von nahezu gleich hoher Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung ganz subjektive Eigenheiten bei Reduktionsvorgängen hervor. So verläuft die Reduktion des Kaffeïns zu Desoxykaffeïn (s. unten) am Quecksilber mit weit besserer Stromausbeute als am Blei, und an diesem viel günstiger als am Kadmium; während an den beiden ersten Metallen die Stromausbeute im Verlauf der Elektrolyse dauernd herabsinkt, geht sie am Thallium nach einiger Zeit durch einen Höchstwert, und doch liegen die Potentiale überall sehr nahe gleich hoch. Andererseits ist die Ausbeute, mit der Succinimid zu Pyrrolidon (s. unten) reduziert wird, am Blei weit besser als am Quecksilber, ohne daß auch hier ein wesentlicher Unterschied in den Kathodenpotentialen hervortritt. Dadurch wird freilich die oben erörterte Gegensätzlichkeit der beiden Wirkungsarten des Elektrodenmetalles nicht etwa beseitigt; denn gewöhnlich überwiegt die eine von beiden, und man ermittelt daher auf dem oben gekennzeichneten experimentellen Wege den v o r w i e g e n d von einem Metalle ausgeübten Einfluß. Wüßte man z. B. von zwei Metallen, wie etwa Blei und Quecksilber, daß sie a_H bzw. b_H stark erhöhen, und wüßte man ferner, daß ein Stoff z. B. am Blei mit besserer Stromausbeute reduziert würde als am Quecksilber, so wäre die Frage, welcher von beiden möglichen Einflüssen des Elektrodenmetalles im vorliegenden Falle der vorwiegende sei, dadurch zu beantworten, daß man untersuchte, ob auch Metalle mit vermindertem Kathodenpotential die fragliche Reduktion gestatten. Ist dies der Fall, so wirkt das Blei vornehmlich durch seine reaktionsbeschleunigende Tätigkeit; ist es nicht der Fall, dann ist gerade die am Blei herrschende große Ueberspannung des Wasserstoffs für den Reduktionsvorgang das Entscheidende, und der Umstand, daß neben hohem a_H und b_H die Werte von a_R und b_R verhältnismäßig niedrig sind, für die Erzielung einer guten Stromausbeute bei dem schwer verlaufenden Reduktionsvorgange besonders günstig. So verläuft die Reduktion von Succinimid am Bleischwamm günstiger als am glatten Blei, was immer ein Zeichen dafür ist, daß das Kathodenmetall auch die der Reduktion entgegenstehenden Reaktionswiderstände katalytisch zu verkleinern sucht. Da aber eine erheblichere Verminderung des Kathodenpotentials die Reduktion des Succinimids ausschließt, ist für das Zustandekommen des fraglichen Vorganges allein die hohe Potentiallage ausschlaggebend, und die katalytische Wirkung des Bleies unterstützt nur jene. Andererseits wird die an glattem Platin sehr träge Reduktion des Phenylhydroxylamins zum Amin am Blei sehr begünstigt. Da aber das gleiche auch durch Kathoden, die mit Zinn- oder Kupferschwamm überzogen sind, zu erreichen ist, d. h. bei sehr kleiner Ueberspannung des Wasserstoffs, so ist hier auch am Blei die katalytische Wirksamkeit unedler Metalle auf die fragliche Reduktion das Maßgebende für sein Verhalten.

Die durch das gleichzeitige Hervortreten beider Wirkungsweisen des Elektrodenmaterials schon recht verwickelte Betätigung der Metalle mit hoher Ueberspannung wird dies noch mehr durch den Umstand, daß hier auch die entstehenden Reduktionsprodukte das Kathodenpotential, wenn auch meist nur um Zentivolt, zu steigern vermögen, und daß trotzdem dadurch die Stromausbeute der Reduktion eine Verminderung erfährt; diese Stoffe wirken dann als negative Katalysatoren. Vermutlich ist die Ursache hiervon im Auftreten von Deckschichten aus irgendwelchen bei den Reduktionsvorgängen entstehenden schwer löslichen

---

[1]) Z. Elektroch. 4, 538 (1898). Später wieder betont von A. COEHN, Z. Elektroch. 9, 642; s. auch 643—647 (1903) und von E. MUELLER und J. WEBER, ebenda 9, 963 (1903).

Stoffen auf der Kathode zu suchen; diese erhöhen die Stromdichte an den nicht bedeckten Teilen und vermindern die Berührung der Kathode mit dem zu reduzierenden Stoffe.

Es erscheint sehr wohl möglich, daß manche der oben erwähnten Unterschiede im Verhalten von Metallen mit gleich hoher Ueberspannung auch mit diesen Erscheinungen zusammenhängen, die überhaupt bei Schlußfolgerungen aus Vergleichen einander nahe liegender Kathodenpotentiale zur Vorsicht mahnen.

In sehr ausgeprägter Weise kommt der Einfluß der Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung bei einigen unter Ladungsänderung von Kationen verlaufenden Reduktionen zur Erscheinung. Für die der Reduktion unterliegende und die bei ihr zu erzeugende Lösung kennen wir hier stets, wenigstens annähernd, die Ruhepotentiale, können also die zur elektrolytischen Reduktion mindestens aufzuwendenden Potentiale voraussagen; die wirklich anzuwendenden werden sich von ihnen in diesen Fällen meist nicht sehr weit entfernen, da, wie wir schon sahen (S. 575 u. 576), im allgemeinen die der Reduktion unter Ladungsänderung entgegenstehenden Reaktionswiderstände keine sehr großen sind. Bei manchen Elementen, die Ionen verschiedener Wertigkeit bilden, liegen die Ruhepotentiale der Lösungen von niedrigster Wertigkeitstufe, wie früher (S. 216 u. f.) dargetan, unedler als das Potential des Wasserstoffs gegen die in solchen Lösungen vorhandene $H^{\cdot}$-Konzentration. Solche Lösungen vermögen daher Wasserstoffionen zu Wasserstoffgas zu entladen, indem die niedere Wertigkeitsstufe in eine höhere übergeht: $2M^{n\oplus} + 2H^{\cdot} \rightarrow 2M^{n+1\oplus} + H_2$. Die Lösungen von $Cr^{\cdot\cdot}$- und $V^{\cdot\cdot}$-Salzen sind hierzu sehr, die von $Nb^{\cdot\cdot\cdot}$-, $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen auch, wenn auch weniger stark befähigt. Der Vorgang der freiwilligen Wasserstoffentwicklung geht in ihnen so lange vorwärts, bis durch Verminderung der Konzentration der niederen und durch Vermehrung der der höheren Wertigkeitsstufe das Potential des Reduktionsmittels dem des Wasserstoffs gegen die Lösung gleich geworden ist. Dies ist in manchen Fällen, z. B. bei $Cr^{\cdot\cdot}$ oder $V^{\cdot\cdot}$, mit einem praktisch vollständigen, in anderen, z. B. bei $Nb^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, mit einem nur mehr oder weniger weitgehenden Verschwinden der niederen Wertigkeitsstufe verknüpft. Daß deren Salze trotzdem im Zustande der Reinheit aus wässeriger Lösung dargestellt werden können (S. 604 u. 605), beruht auf der geringen Geschwindigkeit ihrer Wechselwirkung mit Wasserstoffionen. Sehr beschleunigt wird dieser Vorgang am platinierten Platin. An solchen können also derartige Vorgänge nicht oder nur so weit durchgeführt werden, bis das Ruhepotential der Lösung dem Potential gleich ist, welches zur reversiblen Wasserstoffentwicklung aus ihr mit der angewandten Stromdichte erforderlich ist. Daher können an platinierter Kathode $Cr^{\cdot\cdot}$- oder $V^{\cdot\cdot}$-Salze praktisch gar nicht erhalten, eine 0,23-atomare 4-n-schwefelsaure Ti^{IV}-Lösung nur zu etwa 94% reduziert werden. Erfährt aber am Kathodenmaterial die Wasserstoffentwicklung eine genügende Verzögerung, daß das Kathodenpotential über das einer praktisch vollkommenen Reduktion entsprechende Gleichgewichtspotential hinaus gehoben wird, so kann diese leicht durchgeführt werden[1]. So genügt zur vollständigen Reduktion einer sauren Ti^{IV}- bezw. Nb^{V}-Lösung zu $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$- bzw. $Nb^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen schon die Anwendung einer Kathode aus glattem Platin, während die Herstellung von $Cr^{\cdot\cdot}$- oder $V^{\cdot\cdot}$-Salzen einer solchen aus Blei oder Quecksilber bedarf. An einer solchen geschieht auch die Gewinnung von $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$- oder $Nb^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen mit besserer Stromausbeute als am glatten Platin. Dabei wirken wahrscheinlich auch katalytische Einflüsse mit, da fein verteiltes Blei alle solche Reduktionen auch rein chemisch leicht durchführt. Bei der Reduktion von Mo^{V}- zu Mo^{III}-Salzen treten diese Einflüsse

[1]) Vgl. A. Chilesotti, Z. Elektroch. **12**, 146, 173, 197 (1906); T. F. Rutter, ebenda **12**, 230 (1906); B. Diethelm und F. Foerster, Z. phys. Ch. **62**, 135 ff. (1908). F. Ott, Z. Elektroch. **18**, 349 (1912).

deutlich hervor. Obgleich das Ruhepotential der letzteren in salzsaurer Lösung dem der reversibelen Wasserstoffentwickelung zwar sehr nahe liegt aber noch nicht unedler ist als dieses, verläuft die Reduktion der Mo^{V}-Salze an platiniertem Platin mit sehr geringer, am glatten Platin aber oder an Blei mit weit besserer bzw. der theoretischen Stromausbeute. Die dem Vorgange $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ entgegenstehenden Reaktionswiderstände werden bei dem höheren Potential an diesen Kathoden besser überwunden. Andererseits kann man durch Benutzung einer platinierten Kathode die Reduktion des fünf- oder vierwertigen Vanadiums bei der V^{III}-Stufe aufhalten und von V^{II} freie V^{III}-Salze herstellen, während man sonst durch Kontrolle der Lösung oder der aufgewandten Strommenge den Augenblick feststellen muß, in dem alles Vanadium in der V^{III}-Stufe vorliegt, um nur diese zu erhalten. Auch in einer salzsauren Lösung der Molybdänsäure führt an platinierter Anode die Reduktion kaum über die Mo^{V}-Stufe hinaus, deren Salze auf diese Weise leicht darzustellen sind.

f) Verhinderung der elektrolytischen Reduktion.

So wertvoll die Möglichkeit der elektrolytischen Reduktion zur Gewinnung gewisser Reduktionsprodukte ist, eine so unerwünschte Rolle spielt sie oft, wenn man durch Elektrolyse auf gewisse anodische Oxydationsprodukte hinarbeitet, und diese an der Kathode vom Strome immer wieder zum Ausgangsmaterial reduziert werden. Der gegebene Weg zur Vermeidung solcher unliebsamen elektrolytischen Reduktionen besteht darin, die anodischen Produkte durch ein Diaphragma von der Kathode fern zu halten.

Umgibt man diese z. B. mit einer porösen Tonzelle, so wird, wenn man in anfangs neutraler Lösung arbeitet, hier eine stark alkalische, im Anodenraum aber eine entsprechend saure Lösung entstehen, oder es wird in anfangs saurer oder alkalischer Lösung eine Aenderung des Titers eintreten, was alles oft unerwünscht ist. Man wird diese Störungen offenbar um so geringfügiger machen, je kleiner der vom Diaphragma umschlossene Raum im Verhältnis zum Anodenraum ist. Eine einfache Vorkehrung zu solchem Zwecke besteht darin, daß man die Elektroden wagerecht anordnet, und zwar die Kathode, wenn an ihr die Reduktion verhindert werden soll, am Boden der Zelle, und wenn man sie dann mit einer Schicht von Sand, Glasperlen oder ähnlichen porösen Stoffen umgibt[1]). Ein sehr eng die Kathode umschließendes Diaphragma erhält man, wenn sie etwa aus Kohlenstäben bestehen darf, durch deren Umwicklung mit Asbestschnur[2]).

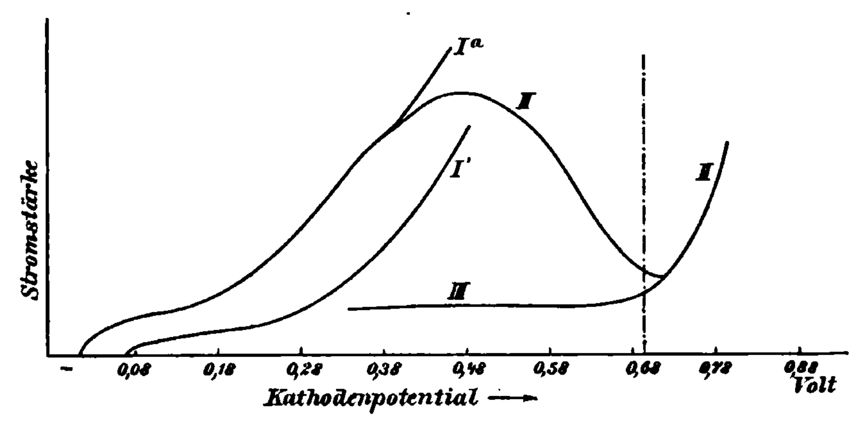
Auch durch die Stromwirkung selbst kann bei der Elektrolyse neutraler Calcium- oder Magnesiumlösungen[3]) dadurch, daß ein Teil der an der Kathode abgeschiedenen, schwer löslichen Hydroxyde jener Metalle fest auf ihr haften bleibt, ein sehr dichtes Diaphragma auf dieser hergestellt werden. Die Gegenwart solcher Salze beeinträchtigt daher stets erheblich die kathodische Reduktion reduzierbarer Stoffe, schließt sie aber nie ganz aus. Um solche Wirkungen hervorzurufen, genügen schon sehr kleine Konzentrationen von *Ca*- oder *Mg*-Salzen, z. B. die Benutzung von Zementgefäßen für neutrale oder alkalische Lösungen[4]), oder von Kathoden aus metallischem Magnesium[5]) in Lösungen dieser Art. Die Schutzwirkung der Hydroxydüberzüge ist eine um so bessere, in je feinerer Verteilung, mit je kleineren Poren sie abgeschieden werden. Man

---

[1]) D. R. P. 239063 (1911).
[2]) D. R. P. 257276 (1911).
[3]) H. Bischoff und F. Foerster, Z. Elektroch. **4**, 464 (1898); F. Oettel, ebenda **5**, 1 (1898).
[4]) P. Prausnitz, Z. Elektroch. **18**, 1054 (1912).
[5]) Fr. Schmidt, Chem. Ztg. **33**, 911 (1909).

kann dies befördern durch Zugabe kolloider Stoffe wie Gelatine, Stärke, Eiweiß, Kolophonium zum Elektrolyten, welche dadurch, daß sie von den kristallinen Hydroxyden adsorbiert werden, ihr Gefüge sehr viel feinkörniger machen[1]).

Von nahezu idealer Wirksamkeit hat sich aber in dieser Richtung ein von Erich Mueller[2]) gefundenes, in einem dem Elektrolyten zu erteilenden geringen Zusatz von Alkalichromat (z. B. 0,1 bis 0,2 % des Elektrolyten) bestehendes Mittel zur Vermeidung elektrolytischer Reduktionen erwiesen. Die Art der Wirkung des Chromats zeigt Fig. 122. Die Strom-Potentialkurve I in ihr bezieht sich auf die Elektrolyse einer $^1/_{20}$-n-Jodatlösung ohne Chromat, Kurve II dagegen auf diejenige einer zugleich auch in bezug auf Chromat $^1/_{20}$-normalen Jodatlösung der vorigen Konzentration. Der Chromatzusatz hindert also das Fortschreiten der anfangs eintretenden Reduktion des Jodats, welche einen Fort-



Figur 122.

gang der Kurve nach I a veranlaßt hätte, vermindert daher, trotz steigender Spannung, die Stromstärke, und diese vermag erst wieder anzusteigen, wenn das zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Potential von —0,69 Volt erreicht ist. Vermindert man jetzt stetig das Kathodenpotential, so erhält man Kurve III, welche zeigt, daß nunmehr der von der Elektrode erlangte Zustand keine Reduktion des Jodats — oder anderer ähnlicher Depolarisatoren — mehr erlaubt. Man darf sich vorstellen, daß, während der Strom nach Kurve II verlief, neben Jodat auch Chromat vom Strome reduziert wurde, und daß das dabei entstehende chromsaure Chromoxyd ein sehr dünnes Diaphragma auf der Kathode bildet und diese sehr vollkommen vor der Berührung mit den im Elektrolyten vorhandenen depolarisierenden Anionen schützt. Auf glatten Platinkathoden kann man unter günstigen Bedingungen den goldfarbigen Anflug des genannten Oxydes sehen; mit ihm überzogene Kathoden bewahren auch in frischem, chromatfreiem Elektrolyten noch einige Zeit lang die ihnen erteilte, Reduktionsvorgängen hinderliche Schutzschicht. Von der außerordentlich raschen und gründlichen Wirksamkeit des Chromats überzeugt man sich, wenn man der Lösung eines Depolarisators wie Kaliumjodat, während sie vom Strome mit 100 % Ausbeute reduziert wird, Kaliumchromat zusetzt. Sofort tritt unter Spannungsanstieg lebhafte Entwicklung von Wasserstoff ein, dessen Menge fast völlig der Stromstärke entspricht.

Die Wirkung des Chromates tritt nicht ein in stärker saurer Lösung und erscheint geschwächt in stark alkalischer Lösung, also stets dann, wenn Chrom-

---

[1]) Erich Mueller und M. Buchner, Z. Elektroch. **16**, 93 (1910).

[2]) Z. Elektroch. 5, 469 (1899); 7, 398 (1900); 8, 909 (1902). Im D. R. P. 110505 (1898) beschreibt Imhoff schon eine Anwendung des Chromatzusatzes, ohne die Art seiner Wirksamkeit klar erkannt zu haben.

oxyd im Elektrolyten löslich ist. Sie ist ferner abhängig vom Elektrodenmaterial und tritt z. B. an Zink- und Bleikathoden nur schwach hervor, gar nicht aber am Quecksilber, an welchem, zumal, wenn es bewegt wird, wenn also ein oberflächliches Diaphragma immer wieder zerstört wird, Chromat glatt zu Chromoxyd reduziert wird [1]).

Eine ähnliche Wirkung wie das Chromat ergeben Zusätze von etwa 0,2 % der Chloride der Cerit- oder der Yttererden [2]), während die zum gleichen Zwecke vorgeschlagenen Uranyl- oder Vanadinsalze [3]) sich als wenig oder gar nicht wirksam erwiesen haben.

In allen solchen Fällen, in denen der Strom auf einer Kathode ein poröses Diaphragma erzeugt, handelt es sich um das Auftreten des Zustandes der mechanischen Passivität an der Kathode, wie wir es schon oben (S. 357) in den Hemmungen kennen lernten, welche durch gewisse schlecht leitende aber poröse Ueberzüge auf der Kathode der Metallabscheidung an dieser entgegentraten. Auch bei der Reduktionsbeschränkung durch solche Ueberzüge handelt es sich um eine Konzentrationspolarisation, indem an den vom Diaphragma freigelassenen Poren die Stromdichte so hoch steigt, daß die Wasserstoffentwicklung gegenüber der Reduktion durchaus vorwiegt. Die in der Natur des Kathodenmaterials begründeten Reduktionshemmungen gehören dagegen in das Gebiet der chemischen Polarisation und sind der chemischen Passivität vergleichbar.

g) Einfluß sekundärer Vorgänge auf den Verlauf elektrolytischer Reduktionen.

Verläuft eine elektrolytische Reduktion mit endlicher Geschwindigkeit, so können im Elektrolyten sich abspielende, sekundäre chemische Vorgänge mit ihr in Wettbewerb treten, wenn deren Geschwindigkeit von derselben Größenordnung ist. Diese Vorgänge können sich schon auf das zu reduzierende Ausgangsmaterial oder auf Produkte der Reduktion erstrecken.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall, welcher namentlich bei organischen Verbindungen hervortritt, da solche z. B. oft schon gegen die im Elektrolyten unvermeidlichen Säuren oder Alkalien empfindlich sind. Die hierdurch am Ausgangsmaterial hervorgerufenen Zersetzungen müssen die Materialausbeute vermindern und die Reinabscheidung der Reduktionsprodukte erschweren. Man wird diese Störungen um so besser vermeiden, je mehr die Geschwindigkeit, mit der man die elektrochemische Reduktion vollzieht, die Geschwindigkeit der Nebenvorgänge übertrifft. Man kann hierzu die letztere durch Abkühlung vermindern, vor allem aber ist man bei elektrochemischen Vorgängen, solange sie mit der theoretischen Stromausbeute verlaufen, in der glücklichen Lage, ihre Geschwindigkeit durch Regelung der Stromstärke nach Wunsch beeinflussen zu können. Man wird also eine gegebene Menge eines zu sekundären Umwandlungen geneigten Stoffes zweckmäßig mit möglichst hoher Stromstärke reduzieren. Um zugleich tunlichst lange die theoretische Stromausbeute aufrecht erhalten zu können, wird man von einer nicht zu geringen Anfangskonzentration des zu reduzierenden Stoffes ausgehen. Da andererseits mit dieser auch die Geschwindigkeit der gedachten sekundären Reaktionen wächst, darf man die Lösungskonzentration auch nicht allzu hoch steigern, also nicht etwa bei Benutzung größerer Mengen des Ausgangsstoffes die Anfangskonzentration erhöhen. Vielmehr tut man dann gut, einen einmal als günstig erkannten Wert der Konzentration beizubehalten und demgemäß bei wechselnden Substanzmengen im gleichen Maße

---

[1]) E. A. G. STREET, D. R. P. 109824 (1899); P. STRANEO, Z. Elektroch. 7, 1021 (1901).

[2]) Zentralstelle für wissenschaftliche und technische Untersuchungen in Neu-Babelsberg, D. R. P. 235706 (1910).

[3]) D. R. P. 174128; vgl. hierzu H. LAMPE, Dissert. Berlin, Techn. Hochsch. 1910.

das Elektrolytvolumen zu ändern. Dann muß man, damit der in einer bestimmten Zeit den sekundären Vorgängen unterliegende Anteil des Ausgangsmaterials der gleiche bleibt, im gleichen Maße mit dem Elektrolytvolumen auch die Stromstärke ändern; denn bliebe diese hinter jenem verhältnismäßig zurück, so wären jeweils zu große Konzentrationen zu lange Zeit den störenden Nebenvorgängen ausgesetzt. Um eine Reduktion mit bestimmtem Erfolge durchzuführen, wird es also auf Innehaltung eines bestimmten Verhältnisses

$$\frac{\text{Stromstärke}}{\text{Volumen der Kathodenlösung}}$$

ankommen. Dieser wichtigen Funktion, die man also bei Gefährdung des Ausgangsmaterials durch Nebenreaktionen tunlichst hoch macht, hat J. TAFEL[1]) die Bezeichnung „S t r o m k o n z e n t r a t i o n" gegeben; sie wird ausgedrückt in Ampere auf 1 Liter Kathodenlauge. Ist etwa die Stromkonzentration 100 Ampere vorgeschrieben, so sind z. B. 250 ccm der Lösung des fraglichen Körpers mit 25 Ampere zu reduzieren. Besondere Beachtung verdient nach den voraufgehenden Erörterungen diese Größe bei Uebertragung im kleinen gewonnener Versuchsergebnisse ins Große.

Da aber die Stromausbeute auch erheblich von der S t r o m d i c h t e abhängt und meist besser wird, wenn diese sinkt, so ist oft ein kleiner Betrag der Stromdichte mit hoher Stromkonzentration zu vereinigen. Man erreicht dies, indem man den Kathodenraum schmal macht in der Richtung der Stromlinien, ihn z. B. ringförmig ein zylindrisches Diaphragma umgeben läßt; dann kann man mit verhältnismäßig wenig Lösung auch eine größere Kathode bedecken.

Erstrecken sich die sekundären Reaktionen auf Produkte der Elektrolyse, so werden sie störend wirken, wenn sie einen Zerfall des Endproduktes herbeiführen oder ein Zwischenprodukt einer beabsichtigten, weiteren Reduktion entziehen. In beiden Fällen wird man der Störung wieder am besten entgegenarbeiten, wenn man die Zeit abkürzt, innerhalb deren das dem störenden Nebenvorgange ausgesetzte Reaktionsprodukt in der Lösung bleibt, also wieder durch hohe Stromkonzentration.

Man unterstützt deren Wirkung im Falle, daß das Endprodukt den sekundären Vorgängen unterliegt, wenn man durch die Wahl des Lösungsmittels Bedingungen schafft, unter denen das Reduktionsprodukt auskristallisiert, also auf niederer Konzentration bleibt. In der gleichen Richtung liegt es, wenn man ein bestimmtes Reduktionsprodukt dadurch vor weiteren Veränderungen im Elektrolyten schützt, daß man diesem einen Stoff zufügt, mit dem jenes eine unter den Bedingungen der Elektrolyse schwer lösliche Verbindung bildet.

Auch die S t r o m d i c h t e kann unmittelbar den Verlauf sekundärer Vorgänge beeinflussen. Ist sie hoch, so erlangt ein an der Kathode erzeugtes Produkt dicht an ihr hohe Konzentration, kann also dadurch in seiner etwa bestehenden Neigung zu sekundärer Umwandlung unterstützt werden. Wäre zugleich hohe Stromdichte der Weiterreduktion dieses Zwischenproduktes nicht günstig, so könnte bei hoher Stromdichte der sekundäre Vorgang, bei niederer die Weiterreduktion überwiegen. Als Beispiel hierfür kann das Folgende gelten: Wird Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ in saurer Lösung bei hoher Stromdichte reduziert, so entsteht Benzpinakolin $(C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$, bei niederer Stromdichte aber wesentlich Benzhydrol $(C_6H_5)_2CHOH$ bzw. Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ [2]). Der Grund dafür ist der, daß hier zunächst Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ durch die elektrolytische Reduktion gebildet wird, welches unter dem Einfluß der Säure sich sekundär zum Pinakolin umlagern kann. Entsteht bei hoher

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 33, 2212 (1900).

[2]) K. ELBS und K. BRAND, Z. Elektroch. 8, 783 (1902).

Stromdichte das Pinakon in großer Konzentration an der Kathode, so verläuft der sekundäre Vorgang so rasch, daß nur wenig Pinakon für die weitere, elektrolytische Reduktion übrig bleibt. Bei kleiner, der weiteren, elektrolytischen Reduktion günstigerer Stromdichte fällt aber die Hauptmenge des Pinakons dieser anheim, ehe es sich zu einer eine schnelle Umlagerung bewirkenden Konzentration anreichern konnte.

2. Anwendungen der elektrolytischen Reduktion.

a) Allgemeines.

Bei der praktischen Durchführung der elektrolytischen Reduktion ist stets in erster Linie darauf Rücksicht zu nehmen, daß die anodische Oxydation die Produkte der kathodischen Reduktion oft, freilich durchaus nicht immer[1]), wieder zu zerstören vermag, wenn sie im Elektrolyten gelöst bleiben. Ein Mittel, welches an der Anode in ähnlich sauberer und einfacher Weise wirkt, wie es das Chromat an der Kathode tut, hat man bisher nicht gefunden; es wäre von großer Bedeutung, wenn dies gelänge. Allerdings kennt man in einem Zusatz von Türkischrotöl (Rizinusölsulfosäure) nebst einem Calciumsalz ein Mittel, welches auf einer Platinanode ein enganliegendes Diaphragma zu bilden vermag. Bei der Erörterung der Alkalichloridelektrolyse werden wir seine Wirkung näher kennen lernen (Kap. 14, B, 2, b, α). Für die elektrolytische Reduktion ist es bisher noch nicht angewandt worden, und es ist auch fraglich, ob die dadurch dem Elektrolyten zugefügte Verunreinigung nicht oft besondere Störungen veranlassen könnte . Eine andere Möglichkeit, die anodische Oxydation unter Umständen einzuschränken, bietet sich durch die Tatsache, daß an Anoden aus Eisen oder Nickel etwas schwerer verlaufende elektrolytische Oxydationen, zumal bei hoher anodischer Stromdichte, nur in geringem Umfange eintreten[2]) (vgl. Kap. 15, I, c, γ); diese Metalle sind als Anoden freilich nur in alkalischer Lösung brauchbar.

Zur Fernhaltung der kathodischen Produkte von der Anode bedient man sich meist der Tondiphragmen. Es entscheidet von Fall zu Fall die Zweckmäßigkeit, ob man die Tonzelle zum Kathodenraum macht oder diesen außen um die die Anode enthaltende Tonzelle anordnet. In den Anodenraum bringt man einen möglichst gut leitenden Elektrolyten, eine Säure oder ein Alkali, je nachdem auch die Kathodenlauge sauer oder alkalisch ist. Zwecks guter Berührung der Kathode mit dem Depolarisator wendet man gern Drahtnetze für diese an und benutzt häufig energisch wirkende Rührwerke im Kathodenraum, wenn nicht durch Temperaturunterschiede hervorgerufene Flüssigkeitsströmungen oder die Wasserstoffentwicklung ausreichende Durchmischung der Lauge bewirken. Die gerade bei theoretischer Stromausbeute des Reduktionsprozesses oft erforderliche gleichzeitige Anordnung von Rührwerken und Diaphragmen würde, zumal wenn zugleich Erhitzung oder Kühlung des Elektrolyten erforderlich ist. eine oft sehr verwickelte Apparatur bedingen, wenn die Vorkehrungen für diese Maßnahmen alle in der elektrolytischen Zelle untergebracht werden sollen. Im Laboratoriumsapparat kann man das durchführen. Im technischen Betriebe ist es für die Elektrolytbewegung zweckmäßiger, die Flüssigkeit, z. B. mit Hilfe außerhalb der Zellen angeordneter Rotationspumpen, im dauernden Strome an der Kathode vorüberzuführen. Dabei kann man auch das Diaphragma vermeiden, wenn der zu reduzierende Körper in einer Suspension anzuwenden ist, die durch ihr spezifisches Gewicht sich auf oder unter die wässerige Anodenlösung schichten läßt[3]). Löst man z. B. Nitrobenzol in einer so schweren Flüssigkeit wie Dichlor-

[1]) Vgl. C. Marie und K. Elbs, Z. Elektroch. 9, 633 (1903).
[2]) Vgl. Hoechster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Bruening, D. R. P. 127 727 (1900) und 141 535 (1902).
[3]) Gesellsch. f. Chem. Ind. in Basel, D. R. P. 297 019 (1915).

naphthalin, so kann man dieses in Natronlauge an einer nahe dem Boden der Zelle angeordneten horizontalen Elektrode reduzieren, wenn man in geraumer Entfernung über ihr die Anode anbringt und eine Emulsion jener Lösung mit Natronlauge dauernd an der Kathode vorübertreibt. Eine andere Möglichkeit ist die, durch Benutzung z. B. von Benzol als Lösungsmittel den zu reduzierenden Körper als ruhende Schicht oben auf den Elektrolyten zu schichten und dadurch, daß man die aus Drahtnetz bestehende horizontale Kathode in geeignete Schwingung versetzt, an ihr die zur Reduktion erforderliche Emulsion aufrecht zu erhalten, während an die am Boden der Zelle befindliche Anode nichts von den Produkten der Reduktion gelangt.

Die Fälle, in denen man sich mit Erfolg der elektrolytischen Reduktion bedient hat, sind äußerst zahlreich. Im folgenden sollen nur die wichtigsten Typen der gefundenen Nutzanwendungen geschildert werden.

b) Reduktion hochwertiger zu niederwertigen Kationen.

Die elektrolytische Reduktion unter Aenderung von Ionenladungen findet lediglich Anwendung zur Ueberführung von Kationen höherer in solche niedrigerer Wertigkeit, zur Darstellung niederer Verbindungsstufen gewisser Elemente. Daß solche an der Kathode auftreten und sich meistens leichter hier bilden können als die reinen Metalle, wurde zuerst von R. Bunsen[1]) bei seinen elektrolytischen Untersuchungen über die Elektrolyse von Chromchloridlösungen beobachtet. Hierbei fand er zum ersten Male den bestimmenden Einfluß der Stromdichte auf den Verlauf elektrolytischer Prozesse. Um zu zeigen, wie klar Bunsen schon 1854 den Sachverhalt erkannte, seien seine eigenen Worte angeführt: „Den wichtigsten Einfluß auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes, d. h. die Stromstärke dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchloridgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird."

Man ersieht aus diesen Ausführungen, daß bei niederem Kathodenpotential die Reduktion von Chromi- zu Chromoionen stattfindet, während bei höherem Kathodenpotential daneben eine Entladung der letzteren Ionen zu Chrommetall vor sich geht. Schließt man durch Benutzung saurer Chromilösungen die letztere aus, so kann man die Elektrolyse zur Gewinnung der sonst schwer zugänglichen Chromosalze benutzen[2]). Reduziert man z. B. bei etwa 14° eine konzentrierte Lösung von Chromisulfat (200 g Chromisulfat in 300 ccm Wasser und 100 g konzentrierter Schwefelsäure) an einer zur Verhinderung der Bildung eines Salzüberzuges polierten und amalgamierten Bleielektrode mit 0,10 bis 0,15 Amp./qcm, so wird das Chromisalz fast vollständig zu Chromosalz reduziert, und dieses scheidet sich in blauen Kristallen ab, die in einer Wasserstoffatmosphäre abgesaugt und getrocknet werden müssen. Die unter solchen Umständen sich abscheidenden sehr kleinen Kristalle des Chromosulfats sind kaum ganz frei von Chromisulfat zu erhalten, auch sehr leicht oxydierbar. Man geht daher besser

[1]) Ann. Phys. [2] **91**, 619 (1854).
[2]) C. F. Boehringer & Soehne, D. R. P. 115463 (1899).

von einer verdünnteren Lösung (20 g $Cr_2(SO_4)_3$ in 100 ccm 4-n-H_2SO_4) aus und elektrolysiert mit $D_K = 0{,}03$ Amp./qcm und der Stromkonzentration von 50 Amp./l bei lebhafter Elektrolytbewegung in einer die Kathode umgebenden Tonzelle, die auf einem das Ablaufen des Elektrolyten in ein Sammelgefäß ermöglichenden Trichteruntersatz angebracht ist. Die Temperatur des Elektrolyten kann dabei ohne Schaden 50 bis 60° betragen; die anfangs hohe Stromausbeute geht schnell herab und hält sich längere Zeit auf kleinen, gegen Null konvergierenden Werten, bis der bei etwa 95% des vorhandenen Chroms liegende stationäre Reduktionszustand erreicht ist. Durch Eindampfen der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure, erforderlichenfalls nach einer Nachreduktion der eingeengten Lösung erhält man schöne Kristalle von $CrSO_4$, 5 H_2O, bzw. nach Zugabe von Ammonsulfat oder Kaliumsulfat von den Doppelsalzen $(NH_4)_2Cr(SO_4)_2$, 6 H_2O, $K_2Cr(SO_4)_2$, 6 H_2O[1]). Auch verdünntere, etwa 10% $CrCl_3$ enthaltende, mäßig saure Lösungen des Chromichlorids lassen sich weitgehend elektrolytisch reduzieren, wobei die Tatsache hervortritt, daß die Lösungen des violetten Salzes mit besserer Stromausbeute als die des grünen reduziert werden, was übrigens auch beim Sulfat der Fall ist. Die so gewonnenen Lösungen des Chromochlorids eigenen sich besonders zur Herstellung der roten Chromosalze organischer Säuren wie des Acetats, Formiats, Glykolats oder Malonats[2]).

Wesentlich leichter als Chromisalze werden Ferrisalzlösungen elektrolytisch reduziert. Entsprechend dem Umstande, daß das Potential einer Lösung

von 0,09 Mol $FeCl_3$ und 0,01 Mol $FeCl_2$ bei $-0{,}76$ Volt
das „ 0,01 „ $FeCl_3$ „ 0,09 „ $FeCl_2$ „ $-0{,}65$ „

liegt, wird auch in stark saurer Lösung ein Ferrisalz leicht mit der theoretischen Stromausbeute vollständig zu Ferrosalz reduziert, und es bedarf erst sehr hoher Stromdichte, um an der Kathode eine Wasserstoffentwicklung herbeizuführen[3]). Die Abscheidung des Eisens aus Ferrosalz ist dagegen schwerer als die Wasserstoffentladung aus saurer Lösung und unterbleibt daher in einer solchen. Die leichte Reduzierbarkeit von Ferrisalzen wie die gleich große Oxydierbarkeit der Ferrosalze sind der Grund für die oben (S. 256) erwähnten Stromverluste, welche beim Laden eines Bleisammlers vorkommen, wenn dessen Säure etwas größere Mengen von Eisen gelöst enthält.

Als präparatives Verfahren hat die elektrolytische Reduktion große Bedeutung bei der Darstellung von auf anderem Wege weniger einfach oder gar nicht darstellbaren Salzen der niederen Verbindungsstufen des Vanadiums, Niobs, Molybdäns, Urans und Titans erlangt. Man führt solche Reduktionen zweckmäßig aus in einem, z. B. 300 ccm fassenden, zylindrischen Glasbecher, der mit einem Gummistopfen verschlossen wird. Durch dessen Mitte ist eine reagenzglasförmige Tonzelle aus PUKALLscher Masse geführt, die als Anodenraum dient. Der ringförmige Raum um sie herum dient zur Aufnahme der in Gestalt eines Zylindermantels geformten, am besten aus Bleiblech hergestellten Kathode, deren Stromzuführung durch eine Bohrung des Gummistopfens geht. In gleicher Weise sind mehrere Zu- und ein Ableitungsrohr für einen zum Durchrühren der Lösung und zur Fernhaltung von Luft dienenden Strom von CO_2 oder H_2 angebracht. Diese Anordnung des Kathodenraumes bietet den großen Vorteil, daß man die Vorgänge in ihm mit dem Auge verfolgen kann.

Wird eine saure Lösung des vierwertigen Vanadiums, wie sie durch Behandeln von Vanadinsäure mit starken Säuren in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie SO_2 entsteht, an der Kathode reduziert, so wird die anfangs blaue Lösung grün oder (bei Mangel an überschüssiger Säure) olivenbraun und enthält

---

[1]) G. SCHJELDERUP, Dipl. Arb. Dresden 1917.
[2]) W. TRAUBE und ALICE GOODSON, Ber. d. D. Chem. Ges. **49**, 1679 (1916).
[3]) F. OETTEL, Z. Elektroch. **1**, 91 (1894).

nun Salze des dreiwertigen Vanadiums, welche bei weiter fortgesetzter Reduktion in die violettblauen Verbindungen des zweiwertigen Vanadiums übergehen[1]). In diesen Salzen und ihren Doppelsalzen ist das Vanadium ein volles Analogon von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bzw. von $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$.

Die elektrolytische Darstellung dieser Verbindungen ist eine sehr leichte. Werden z. B. 25 g metavanadinsaures Ammonium NH_4VO_3 mit 31,4 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt und mit 200 ccm kaltgesättigter, wässeriger Lösung von schwefliger Säure auf dem Wasserbade zum kornblumenblauen Sulfat des vierwertigen Vanadiums gelöst und nach Abdampfen von SO_2 die Lösung auf 100 ccm gebracht, so ist nach Zuführung der nach $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + \ominus = V^{\cdot\cdot\cdot}$ berechneten Strommenge mit einer Stromdichte bis zu 0,05 Amp./qcm in der gut umgerührten Kathodenlauge die Reduktion zu dreiwertigem Vanadium vollendet, und beim Erkalten der von der Stromwärme erhitzten Lösung schießt der Ammoniumvanadiumalaun $(NH_4)V(SO_4)_2\,12\,H_2O$ in violetten oder granatroten Kristallen an, während aus einer Lösung von 100 g V_2O_5 in 200 ccm Wasser und 100 ccm H_2SO_4 grüne Kristalle von Vanadin-3-sulfatschwefelsäure $V_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, $12\,H_2O$ gewonnen werden. Aus der beim Behandeln von V_2O_5 mit HCl entstehenden, vierwertiges und fünfwertiges Vanadium enthaltenden Lösung erhält man bei 0,02 Amp./qcm mit der theoretischen Stromausbeute eine grüne Lösung von VCl_3, welches beim Eindampfen der Lösung in einem HCl-Strom in grünen, an feuchter Luft zerfließlichen Kristallen VCl_3, $6\,H_2O$ erhalten wird. Aehnlich kann man VBr_3, $6\,H_2O$ und VJ_3, $6\,H_2O$ gewinnen. Zur Herstellung des Fluorids wird die Lösung von V_2O_5 in Flußsäure in einer als Kathode dienenden Platinschale elektrolysiert, während um die Platindrahtanode durch einen Zylinder aus Pergamentpapier ein Anodenraum abgeteilt wird; beim Eindampfen scheidet sich VF_3, $3\,H_2O$, auf Zusatz von KF das hellgrüne $[VF_5(H_3O)]K_2$ ab. Aus der Lösung von V_2O_5 in Oxalsäure, in welcher wieder vierwertiges Vanadium vorliegt, kristallisieren nach Zuführung der berechneten Strommenge und auf Zusatz von Alkalioxalaten die tiefgrünen Salze $[V(C_2O_4)_3]K_3$, $3\,H_2O$ bzw. $[V(C_2O_4)_3](NH_4)_3$, $3\,H_2O$.

Reduziert man eine Lösung, wie sie oben als zur Gewinnung des Vanadiumammoniumalauns geeignet beschrieben wurde, mit der gleichen Stromdichte weiter, und zwar an einer Bleikathode (S. 596), so tritt, wenn die Farbe der Lösung violett geworden ist, eine allmählich stärker werdende Wasserstoffentwicklung ein. Man gelangt aber leicht zur vollständigen Ueberführung des Vanadiums in zweiwertige Form. Gibt man jetzt 10 g Ammonsulfat zu, so scheidet die in einen mit CO_2 angefüllten Raum übergeheberte Lösung rotviolette Kristalle $(NH_4)_2V(SO_4)_2$, $6\,H_2O$ aus. Aehnlich erhält man das entsprechende K-Salz. Aus sehr konzentrierter Lösung des Sulfats von V^{III} erhält man in gleicher Weise rotviolette Kristalle von CSO_4, $7\,H_2O$. Alle diese Salze sind äußerst leicht oxydierbar und müssen in einer CO_2-Atmosphäre sehr schnell mit Filtrierpapier getrocknet werden, um sie haltbar zu machen; sie werden zur Aufbewahrung in Glasröhren, die mit trockener CO_2 gefüllt sind, eingeschmolzen.

Auch die stark schwefelsaure oder salzsaure Lösung des Niobpentachlorids wird an glattem Platin, besser an Blei, zweckmäßig mit $D_K = 0{,}001$ Amp./qcm, zu rotbraunen bzw. — je nach der HCl-Konzentration — schwarzblauen bis reinblauen Lösungen des dreiwertigen **Niobs** reduziert. Aus der schwefelsauren Lösung wurde auch ein Ammoniumniob-3-sulfat kristallisiert erhalten[2]).

---

[1]) A. Piccini und G. Giorgis, Gazz. Chim. **22**, 1, 55; Ber. d. D. Chem. Ges. **25**, Ref. 313 (1892); A. Piccini, Z. anorg. Ch. **11**, 106 (1896); **13**, 441 (1897); **19**, 204, 394 (1899); L. Marino, ebenda **32**, 55 (1902); A. Bueltemann, Z. Elektroch. **10**, 141 (1904); T. F. Rutter, ebenda **12**, 230 (1906); E. Reuschler, ebenda **18**, 137 (1912); A. Staehler und H. Wirthwein, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 3978 (1905).

[2]) F. Ott, Z. Elektroch. **18**, 349 (1912).

In einer Lösung von Molybdänsäure in 9-*n*-HCl entstehen stets zunächst, an platinierter Kathode fast ausschließlich, bei der Reduktion die smaragdgrünen Lösungen des fünfwertigen Molybdäns, aus denen z. B. durch KCl oder NH_4Cl die komplexen Salze $KMoOCl_4$ bzw. NH_4MoOCl_4 auskristallisieren. Bei vollständiger Reduktion, am besten an Blei oder Zinn, entstehen in der halogenwasserstoffsauren Lösung die Salze des dreiwertigen Molybdäns; eine noch weitere Reduktion findet hier nicht statt. Aus der — je nach der Konzentration der Salzsäure — rotbraunen oder olivengrünen Lösung werden auf Zusatz von Alkalihalogeniden die roten Chloride $R_2MoCl_5H_2O$ bzw. R_3MoCl_6. oder schwarzrote entsprechende Bromide erhalten, während Alkalifluoride schwer lösliche Salze vom Typus $RMoF_4$, H_2O abscheiden[1]).

Die elektrolytische Reduktion ist der bequemste Weg, um von den gelben Uranylsalzen zu den grünen Uran-4-salzen zu gelangen. Durch deren Weiterreduktion ist es auch gelungen, bei hoher Stromdichte an glattem Platin in stark salzsaurer Lösung zu einer Lösung des dreiwertigen Urans zu gelangen, der roten Lösung von UCl_3[2]).

Die schwefelsaure oder salzsaure Lösung der Titansäure, also des vierwertigen Titans, ist elektrolytisch leicht zu einer solchen des in seinen Salzen tief violett gefärbten, dem $Cr^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$ und $V^{\cdots}$ völlig analogen, dreiwertigen Titans zu reduzieren[3]). Aus einer $^1/_2$-atomaren Titansulfatlösung in 12-*n*-H_2SO_4 scheidet sich nach der Reduktion ein violettes Kristallpulver von Titan-3-sulfatschwefelsäure $3\,Ti_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, $25\,H_2O$ ab, während aus der gleichen, nur an freier Schwefelsäure wesentlich ärmeren Lösung auf Zusatz von Rubidium- oder Cäsiumsulfat die entsprechenden Alaune, z. B. $CsTi(SO_4)_2$, $12\,H_2O$, auskristallisieren. Sehr leicht gewinnt man durch elektrolytische Reduktion einer 25-prozentigen Lösung von $TiCl_4$ in Salzsäure und Eindampfen im Vakuum das violette Salz $TiCl_3$, $6\,H_2O$, das zur Darstellung anderer Salze des dreiwertigen Titans ein wichtiges Ausgangsmaterial ist, auch wegen seiner kräftig reduzierenden Eigenschaften zu technischer Verwendung elektrolytisch hergestellt wird[4]).

Die Salze niederer Oxydationsstufen sind ganz allgemein kräftige, meist mit großer Reaktionsgeschwindigkeit wirkende Reduktionsmittel. Man kann sie daher als Vermittler mancher sonst schwer verlaufender Reduktion gebrauchen (S. 588). In solchen Fällen bedarf es nicht einer gesonderten Herstellung und Reingewinnung dieser Salze. Es genügt vielmehr der in Lösung oder in Suspension befindlichen, zu reduzierenden Substanz eine kleine Menge, z. B. eines gelösten Titansalzes, hinzuzufügen und nun zu elektrolysieren[5]). Dann wird das Titansalz an der Kathode reduziert, betätigt sich gegenüber der im Elektrolyten vorhandenen reduzierbaren Substanz, geht dabei wieder in eine Verbindung des vierwertigen Titans über, wird aufs neue reduziert usf. In solchem, natürlich nur durch eine große Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der Titan-3-verbindung und dem reduzierbaren Stoffe gekennzeichneten Falle spielt jene die Rolle eines Katalysators und kann z. B. die sonst in saurer Lösung nicht unter allen Umständen leichte Reduktion mancher Nitro- zu den Aminoverbindungen oder diejenige von Oximen glatt durchführen helfen, oder es kann die sonst bei elektrolytischer Durchführung beim

---

[1]) A. Chilesotti, Atti d. R. Acc. d. Lincei **12**, II, 22 u. 67 (1903); A. Rosenheim und H. J. Braun, Z. anorg. Ch. **46**, 311 (1905); E. Fricke, Dipl.-Arb. Dresden 1920.

[2]) A. Rosenheim und H. Loebel, Z. anorg. Ch. **57**, 234 (1908).

[3]) A. Piccini, Z. anorg. Ch. **17**, 355 (1898); E. Polidori, ebenda **19**, 306 (1899); A. Staehler und H. Wirthwein, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 4405 (1904) u. **38**, 2619 (1905); B. Diethelm und F. Foerster, Z. phys. Ch. **62**, 129 (1908).

[4]) E. Knecht, Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 166 (1903); E. Knecht und E. Hibbert, ebenda **36**, 1549; P. Spence and Sons, D. R. P. 149602 u. 154542 (1902).

[5]) Hoechster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Bruening, D. R. P. 168273 (1903) und 172654 (1903); F. Fichter und W. Bernoulli, Z. Elektroch. **13**, 310 (1907); H. Hofer und F. Jacob, Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 3187 (1908).

Chinhydron stehenbleibende Reduktion des Chinons bis zum Hydrochinon fortgeführt werden. Aehnlich verhalten sich die Salze von Chrom oder Eisen. Salze eines Elementes wie des Vanadiums, das eine größere Anzahl von Wertigkeitsstufen gibt, können je nach der Stufe, in der sie angewandt werden, das Kathodenpotential auf bestimmten Beträgen halten und dabei einen solchen Vorgang beschleunigen, der gerade das der vorliegenden Reduktionsstufe entsprechende Potential verlangt, und andererseits einen zu raschem Verlaufe ein höheres Potential verlangenden Vorgang zurückdrängen oder ausschließen: Salze solcher Elemente können also als Potentialregler dienen. So kann man bei Gegenwart eines Vanadylsalzes die schwierige Aufgabe, in einem Dinitrobenzol nur eine Nitro- zur Aminogruppe elektrolytisch zu reduzieren, befriedigend lösen. Eine hinreichende Konzentration des $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Salzes sorgt dafür, daß auch bei größerer Stromdichte das Kathodenpotential nicht wesentlich über den dem Vorgange $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow V^{\cdot\cdot\cdot}$ entsprechenden, der gewünschten Beschränkung der Reduktion gerade günstigen Betrag hinausgeht, während das $V^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz auch in der Lösung den gedachten Vorgang vollzieht und $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Salz zurückbildet. Will man aber die ein erheblich kathodischeres Potential verlangende Reduktion einer Azoverbindung zur Hydrazo- bzw. Benzidinverbindung durch Vanadinsalz beschleunigen, so muß man von einer $V^{\cdot\cdot\cdot}$-Lösung ausgehen, da nur das aus dieser entstehende $V^{\cdot\cdot}$-Salz dieser Aufgabe gewachsen ist.

In allen den eben erörterten Fällen führt die Elektrolyse nur zu den in saurer Lösung noch hinreichend beständigen, niedrigstwertigen Verbindungsstufen; eine Reduktion über diese hinaus bis zum Metall läßt sich, wo dessen kathodische Abscheidung aus wässeriger Lösung überhaupt möglich ist, wie bei Chrom, Eisen oder Molybdän, schon durch mäßige $H^{\cdot}$-Konzentration und Vermeidung allzu hoher Stromdichte ganz ausschließen. Etwas anders liegt es bei der Reduktion der höheren Verbindungsstufe eines auch aus saurer Lösung abscheidbaren edleren Metalles, des Zinns[1]. Das Ruhepotential $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ einer je 0,25 Grammatome *Sn*-2- und *Sn*-4-Salz in 1 l 2*n*-*HCl* enthaltenden Chloridlösung liegt bei + 0,138 Volt, das Potential $\varepsilon_{Sn \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}}$ gegen 0,49-atomare $SnCl_2$-Lösung in 1-*n*-*HCl* erst bei — 0,204 Volt. Es sollte also, z. B. an einer Platinkathode, auch eine weitgehende Reduktion des Stannichlorids unschwer durchführbar sein, ohne daß Zinn sich abscheidet. Das trifft aber in Wirklichkeit nicht zu, wenigstens nicht ohne weiteres, weil die der Reduktion $Sn^{IV} \rightarrow Sn^{II}$ entgegenstehenden Reaktionswiderstände (S. 576) so bedeutende sein können, daß bei gewöhnlicher Temperatur auch bei geringer Stromdichte aus mäßig saurer Sn^{IV}-Lösung metallisches Zinn abgeschieden wird. Durch Steigerung der Temperatur auf etwa 75° und Anwendung einer höheren, erheblich über 2-*n* liegenden *HCl*-Konzentration ist es aber möglich, jene Reaktionswiderstände so weit zu verkleinern, daß die Mitabscheidung des Metalles unterbleibt; doch verschwinden sie auch jetzt noch nicht ganz, und man ist genötigt, der Abnahme der Sn^{IV}-Konzentration bei der Reduktion durch Verminderung der Stromdichte Rechnung zu tragen. Da Zinnchlorürlösungen zumal in der organisch-chemischen Technik als Reduktionsmittel vielfache Anwendung finden, und für die Regenerierung der hierbei entstehenden Zinnchloridlösungen die Elektrolyse das einfachste Mittel bietet, bedient sich ihrer hier die Technik. Bei einer von SIEMENS & HALSKE[2] angegebenen Arbeitsweise wird eine Steingutwanne benutzt, an deren Boden sich eine als Kathode dienende, wagerechte Kohlenplatte befindet; über ihr ist ein Asbestdiaphragma ausgespannt, und darüber sind die Anodenzellen angeordnet. Sowohl diese als auch der sie umgebende Raum werden mit der salzsauren Zinnlösung beschickt und diese während des Betriebes in langsamem Strome und

[1]) F. FOERSTER und J. YAMAZAKI, Z. Elektroch. 17, 366 (1911).
[2]) D. R. P. 302 040 (1914).

dauernd über die Kathode hinfließen gelassen, während in den Anodenzellen der Elektrolyt sich durch Wanderung und Diffusion immer in genügendem Maße ergänzt. Man benutzt eine salzsaure Lösung von Zinnchlorid und führt deren Reduktion mit 0,025 Amp./qcm bei 60° durch bei einer Stromausbeute von 90 bis 95%; aus den Anodenzellen entweicht dabei an den auch dort angebrachten Graphitelektroden reines Chlor in fast theoretischer Ausbeute. Hier kommen also die oben dargelegten Grundsätze zur Anwendung; dies zeigt, daß die an Platinkathoden gewonnenen Erfahrungen im wesentlichen auch an Kohlenkathoden gelten.

Einander weit näher als in saurer Lösung liegen die Potentiale $\varepsilon_{Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ und $\varepsilon_{Sn \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}}$ in alkalischer Lösung (S. 414). Die der Reduktion $Sn^{IV} \rightarrow Sn^{II}$ entgegenstehenden Widerstände haben daher zur Folge, daß sie hier ohne gleichzeitige Zinnabscheidung nicht stattfindet (S. 542 u. 543). Aber auch hier geschieht diese über die *Sn*-2-Stufe hinweg, wie sich dadurch nachweisen läßt[1]), daß durch lebhafte Elektrolytbewegung, die das primär entstehende Stannit von der Kathode fortführt und die Stannatkonzentration an ihr erhöht, die Stromausbeute an Metall vermindert wird, während sie erhöht werden müßte, wenn das Metall unmittelbar aus dem Stannat entstände. Beständen für die Reduktion $Sn^{IV} \rightarrow Sn^{II}$ keine Reaktionswiderstände, so könnte auch in alkalischer Lösung z. B. eine kleine *Sn*-4-Konzentration bei kleiner Stromdichte ohne Zinnabscheidung weitgehend zur *Sn*-2-Verbindung reduziert werden.

Im Gegensatz hierzu stehen solche Fälle, in denen die freie Energie der niederen Oxydationsstufe bei wenig gesteigerter Konzentration so hoch ist, daß sie von selbst in das Metall und die höhere Oxydationsstufe zerfällt. Alsdann ist die Darstellung der niederen Stufe stets durch Eintreten des Gleichgewichts $pM^{n\oplus} \rightleftarrows (p-q)\ M^{(n+q)\oplus} + qM$ begrenzt. Hierher gehört die Entstehung von Cuprosalzen an der Kathode, welche durch Eintritt des Gleichgewichts $2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ ihr Ende findet und durch die sich anschließende Kupferabscheidung ersetzt wird. Diese Dinge sind einschließlich der durch die Bildung der Cuproionen bedingten elektrolytischen Entstehung von Kupferoxydul schon oben (S. 502 u. ff.) angesichts ihrer großen praktischen Bedeutung eingehend erörtert worden. Dem Cupriion analog muß sich bezüglich der elektrolytischen Reduktion auch das Auriion verhalten, indem es zunächst zu Auroion reduziert wird, jedoch nur so lange, bis das Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ erreicht ist, worauf Goldabscheidung einsetzen muß.

Der Umstand, daß höherwertige Metallionen bald vollständig, bald nur unvollständig zu niederwertigen reduzierbar sind, bevor die Metallabscheidung beginnt, ist, wie man sieht, das Gegenstück dazu, daß — bei Ausschluß von Komplexbildung — von den Metallen an der Anode die einen nur die Ionen der niedrigsten Stufe, andere aber diese nur in beschränktem Maße, im wesentlichen aber Ionen der höheren Wertigkeitsstufe geben (S. 406 u. ff.). Da ja stets die Umkehrung derjenigen Stromarbeit, welche an der Anode das höchste Anodenpotential beansprucht, an der Kathode das niedrigste Kathodenpotential verlangt, so werden wir, wenn an der Anode der Uebergang des Metalls zunächst in die niedrigste Stufe erfolgt, und diese erst bei gesteigertem Anodenpotential in die höhere übergeht, an der Kathode den Uebergang der höchsten in die niedere Verbindungsstufe leichter erreichen und weitgehend durchführen können, als den der letzteren in Metall, jedoch nur, sofern jenem Uebergange nicht wie bei den Stanniverbindungen beträchtlichere Reaktionswiderstände im Wege stehen. Geht dagegen an der Anode bei Ausschluß größerer Reaktionswiderstände ein Metall wesentlich in die höhere Verbindungsstufe über, so wird es auch aus dieser an

---

[1]) E. Naef, Dissert. Dresden 1911.

der Kathode unmittelbar gewonnen werden. Die Tatsachen bestätigen diese Ueberlegungen durchaus.

c) Reduktion in Wasser gelöster chemischer Elemente, besonders des Sauerstoffs.

Gelangen freie Halogene in saurer Lösung an eine unangreifbare, kathodisch polarisierte Elektrode, so gehen sie bei Potentialen, die durchaus den reversibelen Vorgängen

$$X_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2X'$$

entsprechen, in Halogenwasserstoffsäuren über.

Anders verhält sich gelöster Sauerstoff. Würde er sich in saurer Lösung an einer Kathode reversibel verhalten, so hätte man den Vorgang

$$O_2 + 2H_2O + 4\ominus \rightleftarrows 4OH',$$

also Wasserbildung bei Potentialen, die dem Gleichgewichtspotential des Sauerstoffs nahe liegen, zu erwarten. Wie sich, zumal angesichts des nicht reversibelen elektromotorischen Verhaltens des Sauerstoffs, die Dinge in Wirklichkeit etwa an einer platinierten Kathode verhalten, ist anscheinend noch nicht genauer untersucht. Wesentlich anders gestaltet sich der Vorgang jedenfalls an einer Quecksilberkathode. An einer solchen bildet gelöster Sauerstoff mit naszierendem Wasserstoff zunächst Wasserstoffsuperoxyd:

$$O_2 + 2H \rightarrow H_2O_2, \qquad \text{(a}$$

und dieses kann dann weiter nach

$$H_2O_2 + 2H \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(b}$$

zu Wasser reduziert werden. Auf der Tatsache, daß Vorgang (a am Quecksilber eine erheblich geringere kathodische Polarisierung beansprucht als Vorgang (b wenigstens für kleinere H_2O_2-Konzentrationen, beruht die oben (S. 349) schon erörterte Möglichkeit, Wasserstoffsuperoxydlösungen durch elektrolytische Reduktion von gasförmigem Sauerstoff darzustellen. Die geringe Löslichkeit des Sauerstoffes im Wasser verlangt dabei eine kleine Stromdichte, d. h., wenn man nicht mit zu kleiner Stromstärke und Stromkonzentration arbeiten will, eine tunlichst ausgedehnte Oberfläche des Quecksilbers, wie man sie erhält, wenn man Drahtnetzzylinder aus Kupfer, Silber oder Gold als Träger des Quecksilbers benutzt. Hält man eine 0,1 Mol Na_2SO_4 und 0,015 Mol H_2SO_4 enthaltende Lösung durch einen lebhaften Sauerstoffstrom mit diesem Gase bei 10° gesättigt, so findet an amalgamiertem Drahtnetz bei D_K 0,1 bis $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm die Reduktion mit theoretischer Stromausbeute statt bei $\varepsilon_h = +0{,}20$ bis $-0{,}30$ Volt, d. h. unter stark ansteigender Polarisation aber auch bei der kleinsten Stromdichte bereits bei einem Potential, das sehr viel kathodischer liegt als das, welches Sauerstoff einer unangreifbaren Elektrode in solcher Lösung erteilen würde. Vorgang (b hingegen verlangt an der gleichen Kathode und bei $D_K = 2 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm und 10° für 0,23 % H_2O_2 $-0{,}60$ Volt, für 0,49 % H_2O_2 $-0{,}50$ Volt und für 0,93 % H_2O_2 $-0{,}36$ Volt. Also erst bei etwa 1 % H_2O_2 tritt eine Annäherung der für beide Vorgänge erforderlichen Potentiale ein, welche eine erheblichere Teilnahme von Vorgang (b an den Kathodenvorgängen, also eine Wiederzerstörung anfangs entstandenen Wasserstoffsuperoxyds befürchten ließe. Dadurch ist es möglich, Lösungen von 0,5 bis 0,7 % H_2O_2 mit sehr guter Stromausbeute durch Reduktion von Sauerstoffgas zu gewinnen.

Die elektrolytische Reduktion elementaren Stickstoffs hat sich bisher an den verschiedensten Kathodenarten und bei Drucken zwischen 1 und 100 at auch nicht spurenweise erreichen lassen[1]).

[1]) E. Tiede und A. Schleede, Z. Elektroch. 27, 112 (1921).

d) Reduktion sauerstoffhaltiger Anionen, insbesondere der Salpetersäure und ihrer Salze.

Viele sauerstoffhaltigen Säuren oder ihre Salze werden an der Kathode reduziert. Die Sauerstoffsäuren des Jods und Broms und ihre Salze werden sehr leicht zu Jod- bzw. Bromion reduziert, von den Sauerstoffverbindungen des Chlors sind die unterchlorige Säure und deren Salze leicht, die Chlorsäure und deren Salze dagegen nur an gewissen Metallen (S. 585), die Ueberchlorsäure aber gar nicht elektrolytisch reduzierbar. Da die Elektrolyse gerade zur Darstellung aller dieser Sauerstoffverbindungen dient, so ist ihre kathodische Reduzierbarkeit nur störend und muß, z. B. durch Chromatzusatz, vermieden werden.

Die mannigfachen Oxydationsstufen, welche zumal der Schwefel sowie seine Verwandten zeigen, könnten als ein geeignetes Feld zur Betätigung der elektrolytischen Reduktion erscheinen. Diese hat jedoch hier noch keine erhebliche Bedeutung erlangt.

Während überschwefelsaure Salze leicht zu Bisulfaten reduziert werden, widerstehen sowohl Sulfate wie neutrale Sulfite und Dithionate[1]) durchaus der elektrolytischen Reduktion.

Bisulfite dagegen werden sehr leicht zu Hyposulfiten reduziert:

$$2HSO_3' + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow S_2O_4'' + 2H_2O.$$

Diese Salze erleiden aber in der Lösung einen mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufenden freiwilligen Zerfall:

$$2S_2O_4'' + H_2O \rightarrow 2HSO_3' + S_2O_3''$$

unter Rückbildung des Ausgangsmaterials und Entstehung von Thiosulfat[2]). Mit steigender Konzentration des S_2O_4'' wächst die Geschwindigkeit seines Zerfalls. Ist jene durch die Elektrolyse so groß geworden, daß die durch den Zerfall bewirkte Konzentrationsverminderung der gleichzeitigen Konzentrationssteigerung durch die Elektrolyse gleich ist, so stellt sich eine stationäre Hyposulfitkonzentration in der Lösung ein[3]), und als scheinbares einziges Produkt des kathodischen Vorganges erhält man von jetzt ab Thiosulfat. Die Geschwindigkeit des freiwilligen Zerfalles des Hyposulfits ist in stärkerer Bisulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur groß genug, daß solcher stationärer Zustand bei langsamer Steigerung der Hyposulfitkonzentration, also bei kleiner Stromkonzentration (S. 600), schon bei Hyposulfitgehalten von wenigen Prozenten erreicht wird[3]). Um Hyposulfite elektrolytisch herzustellen, bieten sich hiernach zwei Wege: man sucht den Wiederzerfall des Hyposulfits möglichst unschädlich zu machen durch tunlichste Beschleunigung seiner elektrolytischen Erzeugung, oder aber man sucht den Wiederzerfall des Hyposulfits selbst zu verzögern. Den ersteren Zweck erreicht man durch hohe Stromkonzentration, wobei man zugleich für die Beseitigung der dabei eintretenden Temperaturerhöhung mittels gründlicher Kühlung zu sorgen hat[4]). Eine solche Arbeitsweise wäre das Analogon der rein chemischen, bei der die Reduktion einer starken Bisulfitlösung durch den sehr schnell wirkenden Zinkstaub vollzogen wird[5]). Den anderen Weg, den der Beeinträchtigung der Wiederzersetzung der S_2O_4'', kann man z. B. dadurch beschreiten, daß man die S_2O_4'' in Gestalt eines schwer löslichen Salzes aus der Lösung abscheidet, bevor sie darin eine zu rascherem Zerfall befähigte Konzentration erlangt haben. So kann man durch elektrolytische Reduktion einer Lösung,

---

[1]) A. Friessner, Z. Elektroch. **10**, 266 u. 283 (1903).
[2]) K. Jellinek, Z. Elektroch. **17**, 245 (1911).
[3]) K. Elbs und K. Becker, Z. Elektroch. **10**, 361 (1903).
[4]) K. Jellinek, a. a. O.
[5]) Vgl. A. Bernthsen und M. Bazlen, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 126 (1900).

welche in 1 l 40 bis 60 g SO_2 in Gestalt von $Ca(HSO_3)_2$ enthält, mit befriedigender Stromausbeute das schwer lösliche CaS_2O_4 darstellen[1]). Da aber gerade das Natriumhyposulfit von großer technischer Bedeutung ist, und dieses nur aus ziemlich konzentrierter Lösung durch Aussalzen mit Chlornatrium in fester Form zu gewinnen ist, wäre es wichtig, das Natriumhyposulfit in konzentrierter Lösung zu gewinnen. Das kann auch ohne besondere Steigerung der Stromkonzentration geschehen, auf Grund der Beobachtung[2]), daß in einer verdünnteren Bisulfitlösung die Zersetzung des Hyposulfits nur langsam vor sich geht, zumal wenn die Temperatur 15° nicht überschreitet, sondern möglichst darunter bleibt. Wenn man dann, z. B. in einer anfangs 10 g Bisulfit in 100 ccm enthaltender Lösung, festes Bisulfit in dem Maße nachträgt, wie es verbraucht wird, kann man das Hyposulfit in gewünschtem Maße durch Elektrolyse anreichern.

Mittelbar kann man aber die leichte elektrolytische Reduzierbarkeit der Bisulfite zu Hyposulfiten auch anwenden, wenn man die schwach sauer gehaltene Lösung der ersteren bei 70 bis 80° bei Gegenwart von Indigo elektrolytisch mit 0,003 bis 0,004 Amp./qcm an Bleikathoden reduziert. Dann wirkt das dabei entstehende Hyposulfit alsbald auf den Indigo ein und verwandelt ihn in Indigoweiß, welches auf diesem sehr einfachen Wege in sehr reiner und gut haltbarer Gestalt gewonnen werden kann. Da das Hyposulfit vom Indigo nicht zu Sulfit zurückoxydiert wird, spielt dieses hier nicht eigentlich die Rolle eines Katalysators, sondern verschwindet während des Prozesses und muß in einer der Indigomenge entsprechenden Menge angewandt werden[3]).

Die schweflige Säure wird an der Kathode zunächst zu der gelben Lösung reduziert, wie sie stets beim Vermischen von H_2SO_3 oder Bisulfiten mit Thiesulfat sich bildet, und aus der bei starker Abnahme der HSO_3' sich freier Schwefel abscheidet. Auch hochkonzentrierte Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure bzw. bis zu Schwefel an der Kathode reduziert, doch fehlen bisher genauere Untersuchungen über diese Vorgänge.

Aehnlich beständig gegen die elektrolytische Reduktion wie die gesättigten schwefligsauren Salze sind auch selenigsaure Alkalisalze; sie ergeben bei der Elektrolyse zwar anfangs an der Kathode freies Selen; doch bildet dieses hier alsbald ein die weitere Reduktion verhinderndes Diaphragma. Selensaure Salze werden nicht elektrolytisch reduziert, wohingegen tellurig- und tellursaure Salze, deren Anionen schon weniger komplex als die der analogen Schwefel- und Selenverbindungen sind, an der Kathode reichlich elementares Tellur entstehen lassen[4]).

Von besonderem Interesse sind für die Anwendung der elektrolytischen Reduktion die Salpetersäure und ihre Salze. Hier spielt die Wahl des Elektrodenmaterials für die zu erhaltenden Reduktionsprodukte eine besonders wichtige Rolle. Auch die Vorgeschichte von Platinkathoden beeinflußt, wie schon Schoenbein[5]) fand, in sehr erheblichem Maße ihr Verhalten gegen Salpetersäure, so daß zur sicheren Festlegung der Versuchsbedingungen die Messung des Kathodenpotentials nicht unterbleiben sollte. Eine systematische Untersuchung des gesamten elektrochemischen Verhaltens der Salpetersäure und ihrer Salze ist noch nicht durchgeführt, nur einzelne Fragen auf diesem Gebiete sind bisher eingehend bearbeitet; die Theorie dieser Vorgänge aber läßt sich zurzeit aus Mangel am nötigen Beobachtungsmaterial nicht immer geben.

Als Produkte der elektrolytischen Reduktion der freien Salpetersäure kommen in Betracht die Gase NO_2, NO, N_2O und N_2 und die Basen NH_2OH,

---

[1]) A. Frank, Z. Elektroch. **10**, 450 (1903); D. R. P. 125207 (1899).
[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 276058 (1912); vgl. auch D. R. P. 276059.
[3]) Hoechster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Bruening, D. R. P. 139567 (1902).
[4]) E. Mueller, Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 4262 (1903).
[5]) Ann. Phys. [2] **47**, 563 (1839).

NH_3 in Gestalt ihrer Salze; das neben diesen noch denkbare Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ ist bisher hierbei noch nicht aufgefunden worden. Die salpetrige Säure bildet sich bei der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure allem Anschein nach stets, wird aber wohl, gemäß der sehr gesteigerten Geschwindigkeit ihrer Oxydationswirkung, sehr schnell weiter reduziert, da nur kleine Mengen von ihr im Elektrolyten auftreten. Ueber Art und Menge anderer sauerstoffhaltiger Reduktionsprodukte, etwa an der Kathode auftretender nitroser Gase oder von N_2O sowie über die Entstehung elementaren Stickstoffs bei der Salpetersäurereduktion ist nichts Genaueres ermittelt. Die vorliegenden Untersuchungen beziehen sich vor allem auf die Entstehung von Ammoniak und Hydroxylamin. Ersteres entsteht an einer glatten Platinkathode für eine gegebene Konzentration der Salpetersäure nur so lange, als die Stromdichte über einem bestimmten Werte liegt; mit steigender Konzentration der Salpetersäure liegen diese Grenzwerte immer höher[1]). Z. B. entsteht bei 0,0016 Amp./qcm in 12,67 % HNO_3 haltender Säure noch viel NH_3, in 17,85 % HNO_3 haltender Säure aber keines mehr, tritt aber bei der Stromdichte 0,010 Amp./qcm reichlich wieder auf, um bei dieser in 30,48-prozentiger Säure wieder zu verschwinden. Um in 85-prozentiger Salpetersäure noch Ammoniak an einer Platinkathode zu erhalten, muß man eine Stromdichte von 8,6 Amp./qcm anwenden. Was an Platinkathoden außer oder an Stelle von Ammoniak entsteht, ist noch nicht untersucht. Ersetzt man aber die Platinkathode durch eine solche aus Kupfer von rauher Oberfläche, z. B. durch eine vorher durch Glühen oberflächlich oxydierte und abgeschreckte Drahtspirale, so kann man verdünnte Salpetersäure sehr leicht und schnell quantitativ zu Ammoniak reduzieren. Hierauf kann man ein (freilich nur in Abwesenheit von Chloriden praktisch anwendbares) recht genaues und schnelles Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure gründen. Versetzt man eine Nitratlösung mit einem gemessenen Ueberschuß an titrierter Schwefelsäure und elektrolysiert mit einer Kupferkathode der oben beschriebenen Art, so neutralisiert nach

$$KNO_3 + 8\,H + H_2SO_4 \rightarrow KNH_4SO_4 + 3\,H_2O$$

das entstehende Ammoniak einen Teil der zugefügten Schwefelsäure. Durch Zurücktitrieren des Restes der Säure findet man das entstandene Ammoniak[2]).

Das Hydroxylamin erscheint als Reduktionsprodukt besonders reichlich, wie J. Tafel[3]) gefunden hat, wenn man für die Elektrolyse die Salpetersäure in 50-prozentiger Schwefelsäure löst. Bei der von Tafel stets benutzten beträchtlichen Stromdichte von 0,24 Amp./qcm ist die Ausbeute an Hydroxylaminsalz freilich je nach dem benutzten Kathodenmaterial sehr verschieden.

Es wurde gefunden:

An einer Kathode aus	Stromausbeute an Hydroxylamin	an Ammoniak
Blei, rauh	26,8 %	57,6 %
„ amalgamiert	69,7 „	19,9 „
Kupfer, blank	11,5 „	76,8 „
„ schwammig	1,5 „	93,8 „
Zink, blank	45,8 „	38,3 „

Der Grund der geringen Hydroxylaminbildung am Kupfer liegt nun hier nicht darin, daß unter solchen Bedingungen das Hydroxylaminsalz besonders leicht zu

---

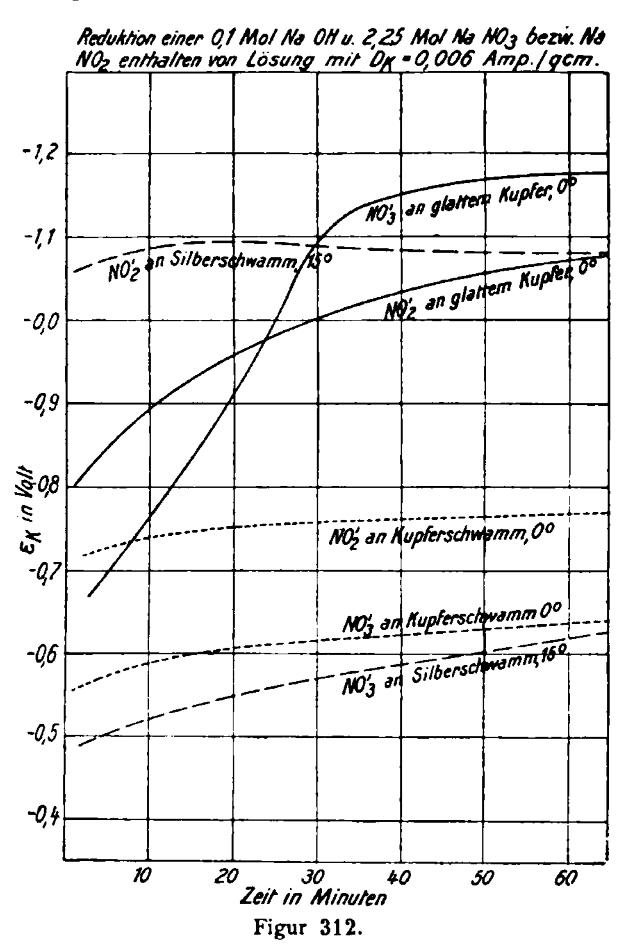
1) R. Ihle, Z. phys. Ch. **19**, 572 (1895).

2) C. Luckow, Z. analyt. Ch. **19**, 11 (1880); G. Vortmann, Ber. d. D. Chem. Ges. **23**, 2798 (1890); K. Ulsch, Z. Elektroch. **3**, 546 (1897); L. H. Ingham, Jour. Am. Chem. Soc. **26**, 1251 (1904), vgl. auch W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden S. 159.

3) Z. anorg. Ch. **31**, 289 (1902).

Ammoniak weiter reduziert wird; denn tatsächlich wird in 50-prozentiger Schwefelsäure Hydroxylamin vom Strome an Kupfer überhaupt nicht, an anderen Metallen nur schwach reduziert. Es kann also das Ammoniak nicht aus Hydroxylamin entstanden sein, sondern es muß hier das Kupfer die Bildung einer noch nicht genau erkannten, vorangehenden Reduktionsstufe besonders begünstigen, welche unmittelbar zu Ammoniak reduziert wird. Diese entsteht wohl auch an anderen Kathodenmaterialien, und zwar um so reichlicher, je konzentrierter die Salpetersäure angewandt wird, da alsdann die Ausbeute an Hydroxylamin sinkt, die an Ammoniak steigt. Je verdünntere Schwefelsäure man als Lösungsmittel anwendet, um so leichter elektrolytisch reduziert wird andererseits Hydroxylaminsulfat, und zwar zu Ammoniak, und darin dürfte wesentlich der Grund liegen, daß dann dieses immer stärker unter den Reduktionsprodukten der Salpetersäure überwiegt.

An amalgamierten Bleikathoden kann dagegen bei Benutzung von 50-prozentiger Schwefel- oder 25-prozentiger Salzsäure als Lösungsmittel die Hydroxylaminbildung eine so reichliche sein, daß man danach ein technisches Darstellungsverfahren[1]) dieser wichtigen Verbindung eine Zeitlang betrieben hat, das freilich heute durch eine sehr viel einfachere, rein chemische Arbeitsweise ersetzt ist. Man arbeitet bei der elektrolytischen Gewinnung des Hydroxylamins in einem innen amalgamierten Bleitopf und sorgt durch allmähliches Zutropfenlassen der Salpetersäure dafür, daß ihre Konzentration stets nur eine geringe in der Lösung ist, einerseits, um die erwähnte zu reichliche Ammoniakbildung zu hindern, andererseits, weil ein Ueberschuß an Salpetersäure durch das Hydroxylamin selbst reduziert wird. Da diese Nebenreaktion mit steigender Temperatur sehr beschleunigt wird, andererseits die erforderliche Stromdichte, 0,24 Amp./qcm, leicht eine Erwärmung des Elektrolyten hervorruft, so muß durch sorgfältige Kühlung mittels einer Kältemischung eine Erwärmung des gut zu bewegenden Elektrolyten über 15° hinaus vermieden werden.



Figur 312.

Die elektrolytische Reduktion der salpetersauren Salze der Alkalien, deren nähere Kenntnis wir namentlich den Untersuchungen von Erich Mueller und seinen Mitarbeitern verdanken, verläuft an platiniertem Platin mit nur geringer, am glatten Platin, zumal aber an unedlen Metallen, mit sehr guter

[1]) D. R. P. 133457 (1901) und 137697 (1902).

Stromausbeute. Als Produkte der Reduktion entstehen stets zunächst salpetrigsaure Salze, welchen gewöhnlich höchstens Spuren von untersalpetrigsauren Salzen sich zugesellen[1]). Deren Menge wird nur an Quecksilberkathoden eine etwas beträchtlichere[2]). Die Nitrite werden weiter zu Ammoniak und Hydroxylamin reduziert. Will man sie elektrolytisch aus Nitraten gewinnen, so muß man also ihre Weiterreduktion verhindern. An den meisten Kathodenmaterialien wie *Fe, Zn, Pb, Pt, Au* ist nun, gleichgültig, ob sie glatt oder schwammig sind, bei gleicher Molekularkonzentration das Nitrit ein besserer Depolarisator als das Nitrat[3]). Es muß daher an solchen Metallen das Nitrat schon in einer verhältnismäßig kleinen Konzentration neben dem Nitrat der weiteren Reduktion unterliegen (vgl. oben S. 590). Eine Ausnahme bilden nur Kupfer und Silber[3]) . An glatten Kathoden aus diesen Metallen ist Nitrit schwerer reduzierbar als Nitrat. Sie haben jedoch die Eigenart, daß sie sehr schnell bei kathodischer Polarisierung ihre besonders hohe Fähigkeit Nitrat zu reduzieren, einbüßen: ihr Potential steigt dabei in Nitratlösung rasch auf immer negativere Werte und übersteigt dabei bald das einer gleichen zeitlichen Veränderlichkeit nicht unterliegende, in der entsprechenden Nitritlösung sich einstellende Kathodenpotential. Dann wird auch an Kupfer- oder Silberkathoden das zunächst aus dem Nitrat erhaltene Nitrit schon in kleiner Konzentration zu Ammoniak weiter reduziert. Die zeitliche Veränderlichkeit des Potentials dieser Metalle bei kathodischer Polarisierung in Nitratlösungen wird aber sehr vermindert und läßt sich auch in gewissem Grade regeln, wenn man die Kathode mit schwammigem Kupfer oder Silber überzieht; Fig. 123 zeigt diese Verhältnisse. Man erkennt, daß an schwammigem Kupfer unter sonst gleichen Umständen die Entfernung der Potentiale sich auf etwa 0,15 Volt, am Silber aber auf 0,55 bis 0,45 Volt halten läßt, das schwammige Silber also für die Reduktion einer schwach alkalischen Nitratlösung zu Nitrit das günstigste Kathodenmaterial ist. Diesen Potentialverhältnissen entspricht der Verlauf der Reduktion des Nitrats in alkalischer Lösung, wie er für eine konzentrierte Natriumnitratlösung aus der folgenden Uebersicht hervorgeht.

Art der Kathode und Konzentration der zur Herstellung des Metallschwammes gebrauchten Lösung	D_K in Amp./qcm	Temperatur	Mol in 1 l des Elektrolyten				Stromausbeute an Nitrit in %	Die Endkonzentration bzw. die Konzentrationszunahme entspricht einer Umwandlung von % des Nitrats
			vor der Elektrolyse			nachher		
			$NaOH$	$NaNO_3$	$NaNO_2$	$NaNO_2$		
Kupfer, schwammig (20 mg *Cu* auf 125 ccm)	0,0043	3°	0,1	6,8	—	3,70	81,3	von 0 bis 54,4
	0,022	15°	1,0	0,74	5,20	5,15	negativ	über 87 %
Silber, schwammig (60 mg *Ag* auf 125 ccm)	0,022	15°	1,0	2,17	3,21	3,79	96,0	von 59 bis 70
	0,022	15°	1,0	0,74	5,20	5,52	48,5	von 87 bis 93

Am Silberschwamm ist also eine sehr weitgehende Umwandlung auch konzentrierter Nitratlösungen in Nitrit noch mit guter Gesamtstromausbeute möglich, während am Kupferschwamm die Ausbeute an Nitrit geringer, an Ammoniak entsprechend größer ist, und eine gleich weite Zurückdrängung der Ammoniakbildung, wie dort, überhaupt nicht gelingt. An platiniertem Platin hingegen überwiegt die Ammoniakbildung von vornherein.

Zur Aufrechterhaltung der für die Depolarisation des Nitrats wichtigen

---

[1]) S. TANATAR, Ber. d. D. Chem. Ges. **29**, 1039 (1896).
[2]) ZORN, Ber. d. D. Chem. Ges. **12**, 1509 (1879).
[3]) E. MUELLER, Z. anorg. Ch. **26**, 1 (1900); E. MUELLER und J. WEBER, Z. Elektroch. **9**, 955 (1903); E. MUELLER und F. SPITZER, ebenda **11**, 509 (1905).

schwammigen Beschaffenheit der Oberfläche von Kupfer- oder Silberkathoden müssen diese von Zeit zu Zeit eine kurze anodische Polarisierung erfahren, oder, noch zweckmäßiger, der Elektrolyt einen kleinen Zusatz von Kupfer- oder Silbersalz erhalten, die man mit Rücksicht auf den Alkaligehalt der Lösung in Gestalt ihrer Ammoniakkomplexe hinzufügt[1]). Wenn man starke Nitritlösungen unter Anwendung eines die Anode umschließenden Diaphragmas herstellt, wandern stets erhebliche Mengen von NO_2' in den Anodenraum und gehen hier beim Sauerwerden der Lösung durch die Oxydation oder durch Entweichen von salpetriger Säure verloren. Die Ergebnisse gestalten sich daher viel günstiger, wenn man ohne Diaphragma und ohne erhebliche anodische Oxydation arbeitet. Man hat dies durch Anwendung von löslichen Anoden, und zwar solcher aus Kupfer, zu erreichen gesucht[2]). Viel besser bedient man sich einer Eisenanode, an welcher auch eine starke Nitritlösung bei Gegenwart einer hinreichenden Alkalikonzentration fast gar nicht oxydiert wird. Durch Anwendung einer Eisenanode und einer verkupferten bzw. versilberten Kathode sowie eines Zusatzes einer kleinen Menge von Kupfer oder Silber in ammoniakalischer Lösung zum Elektrolyten gelingt in der Tat die elektrolytische Darstellung von Nitrit aus Nitrat in der einfachsten Weise, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Elektrolyt durch freies Alkali mindestens 1,5-normal ist[3]); in obiger Uebersicht sind die zur Erzeugung des Metallschwammes auf der Kathode erforderlichen Zusätze angegeben. Da der Metallschwamm mit der Zeit abfällt, auch die Silberlösung anodisch etwas angegriffen wird, ist der Zusatz der Metallösung von Zeit zu Zeit zu wiederholen.

Die früher gehegten Erwartungen, daß bei Anwendung von Kupferschwamm die elektrolytische Nitritgewinnung eine technische Verwertung finden könnte, ist unerfüllt geblieben, da inzwischen die Durchführung der elektrothermischen Stickstoffverbrennung oder der Ammoniakverbrennung in den noch unvollkommen abgekühlten, das Gleichgewicht $NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$ enthaltenden Reaktionsprodukten eine sehr bequeme Quelle zur Nitritbereitung geliefert hat; denn jene Gase geben beim Einleiten in Alkalilösungen glatt Nitrit.

Bei der weiteren Reduktion des Nitrits entsteht, wie erwähnt, nur an Quecksilberkathoden eine reichlichere Menge von Hyponitrit, sonst nur Hydroxylamin und Ammoniak. Deren relative Menge ist wieder vom Kathodenmaterial abhängig; an Zinkkathoden entsteht das meiste Hydroxylamin[4]), doch nimmt seine Menge sehr erheblich ab, wenn die Nitritkonzentration oder die Temperatur zunimmt. Nur in etwa 5-prozentiger kalter Natriumnitritlösung dient an einer Zinkkathode etwa die Hälfte des Stromes zur Erzeugung von Hydroxylamin[5]), meist überwiegt die Ammoniakbildung ganz erheblich, entsprechend dem Umstande, daß auch Hydroxylamin an den meisten Metallen erheblich stärker depolarisiert als Kaliumnitrit[6]).

e) Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen[7]).

Ein sehr weites und wichtiges Anwendungsgebiet hat die elektrolytische Reduktion bei aromatischen Nitroverbindungen gefunden. Was Mannigfaltigkeit der

---

[1]) E. Mueller und F. Spitzer, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 1190 (1905).
[2]) Französ. Pat. 264 711 (1902).
[3]) Französ. Pat. 264 711 (1902).
[4]) Zechlin, Dissertation, Gießen, 1899.
[5]) Ber Suler, Z. Elektroch. **7**, 831 u. 847 (1901).
[6]) E. Mueller, Z. anorg. Chem. **26**, 1 (1900).
[7]) Zusammenfassungen: K. Elbs, Z. Elektroch. **7**, 133 u. 141 (1900); ferner **9**, 728 (1903). K. Elbs und M. Buchner, Ber. d. V. Internat. Kongresses f. angew. Ch. **4**, 594 bis 610 u. 615. K. Elbs, Z. Elektroch. **12**, 685 (1906); **13**, 639 (1907); **16**, 138 u. 543 (1910); **18**, 665 (1912). Ferner K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen, 1908, Stuttgart bei F. Enke; A. Moser, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, 1910, Halle bei W. Knapp, S. 125—160; sowie K. Elbs, Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl. 1911, Halle, bei W. Knapp, S. 72—118.

Art der Reduktionsprodukte anlangt, schließen sich diese Stoffe ihrer Muttersubstanz, der Salpetersäure an; als Reduktionsprodukte der Nitrokörper RNO_2 sind bekannt und entstehen auch bei der Elektrolyse:

Nitrosokörper RNO

β-Arylhydroxylamine $RNHOH$ bzw. Aminophenole $R'\begin{matrix} OH \ (1) \\ NH_2 \ (4) \end{matrix}$

Azoxykörper $\underset{O}{RN - NR}$

Azokörper $RN = NR$

Hydrazokörper $RNH - NHR$ bzw. Benzidine $H_2NR - RNH_2$

Aminokörper RNH_2.

Dank einem mit großer Sorgfalt systematisch gesammelten, umfassenden Beobachtungsmaterial, um dessen Beibringung insbesondere K. Elbs, ferner M. Buchner, F. Haber, C. Haeussermann, L. Gattermann, W. Loeb, K. Brand und viele andere, sich verdient gemacht haben, sind wir in der Lage, die zu Beginn dieser Forschungen fast unentwirrbar erscheinenden Tatsachen an der Hand einer von F. Haber[1]) entwickelten Theorie ihrem Zusammenhange nach gut zu überblicken. Diese Theorie zeigt die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Reduktionsprodukte der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper als vollständig parallel den bei der rein chemischen Reduktion dieser Verbindungen namentlich von E. Bamberger[2]) und H. Goldschmidt[3]) erkannten Zusammenhängen.

Der Kernpunkt der Gesetzmäßigkeiten der die elektrolytische Reduktion der aromatischen Nitrokörper beherrschenden Theorie liegt darin, daß die elektrolytische wie die rein chemische Reduktion unmittelbar nur der Reihe nach die Reduktionsstufen

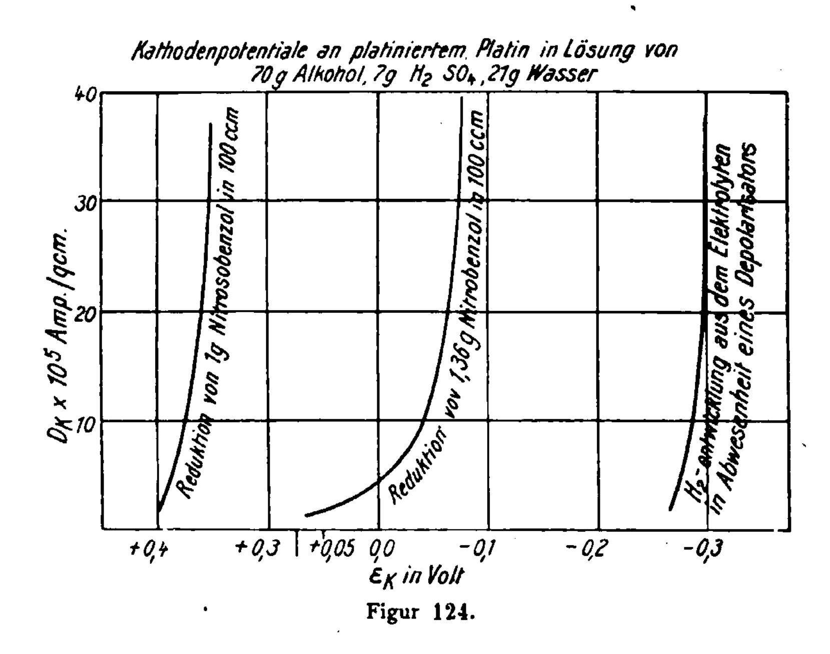
$$RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH_2$$

aus RNO_2 erzeugt und alle anderen bei diesen Reduktionen entstehenden Körper sekundäre Umwandlungsprodukte sind.

Wir wollen als Typus der aromatischen Nitrokörper das zumeist untersuchte Nitrobenzol nehmen. Es ist sowohl in Lösung wie in wässeriger Suspension — natürlich in Gegenwart eines Elektrolyten — ein starker kathodischer Depolarisator und wird selbst bei hoher Stromdichte fast vollständig reduziert, ohne daß Wasserstoffentwicklung einsetzt. Dabei entsteht der Theorie nach zunächst Nitrosobenzol C_6H_5NO. Diesen Körper lernten wir schon oben (S. 590) als einen solchen kennen, welcher zu seiner Reduktion ein sehr viel weniger kathodisches Potential beansprucht als die äquimolekulare Menge seiner Muttersubstanz, das Nitrobenzol; die umstehende Figur 124[4]) gestattet die Stromdichtepotentialkurven für diese beiden Reduktionsvorgänge an platiniertem Platin untereinander und mit der Kurve der Wasserstoffentwicklung zu vergleichen. Das Nitrosobenzol muß hiernach, sowie seine Konzentration einen gewissen kleinen Betrag erreicht hat, bei dem durch die Reduktion des Nitrobenzols bestimmten Kathodenpotential alsbald weiter reduziert werden und tritt daher bei der Reduktion des Nitrobenzols nur in ganz kleinen Mengen im Elektrolyten auf, welche durch seine Fähigkeit, mit Hydroxylamin und geeigneten Aminen oder Phenolen (z. B. α-Naphthylamin oder

[1]) Z. Elektroch. 4, 506, 577 (1898). Z. phys. Chem. 32, 271 (1900); Z. angew. Ch. 1900, 433; vgl. auch K. Elbs, Z. Elektroch. 7, 133 (1900).
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 31, 1500 (1898); 33, 271 (1900).
[3]) Z. Elektroch. 9, 725 (1903).
[4]) Nach Messungen von N. Stephansen im Dresdner Laboratorium.

α-Naphthol) gut charakterisierte Azofarbstoffe zu geben, nachgewiesen werden können. Will man es elektrolytisch darstellen, so beschreitet man den seiner rein chemischen Bereitung entsprechenden Weg: man oxydiert eines seiner Reduktionsprodukte. Als solches hat sich das Phenylhydroxylamin für die elektrolytische Gewinnung des Nitrosobenzols als geeignet erwiesen. Man verrührt dazu 150 g Nitrobenzol in 2 l einer 10-prozentigen Natriumsulfatlösung und elektrolysiert die Emulsion zwischen einer Nickelkathode und einer Bleianode ohne Diaphragma. Da hierbei der Elektrolyt neutral bleibt, wird an der Kathode fast nur Phenylhydroxylamin erzeugt (s. unten), und dieses an der Anode zur Nitrosoverbindung oxydiert[1]). Vermutlich ist diese hier schwerer löslich als Nitrobenzol und bleibt daher vor der Reduktion bewahrt.



Figur 124.

Das Produkt der Reduktion des Nitrosobenzols ist das β-Phenylhydroxylamin C_6H_5NHOH. Dieser Körper besitzt im allgemeinen, zumal am Platin, ein nur geringes Depolarisationsvermögen und würde daher praktisch stets als das erste Produkt der Nitrobenzolreduktion auftreten, wenn er nicht durch seine außerordentlich große und mannigfache Reaktionsfähigkeit in hohem Grade veränderlich wäre. Hierin liegt der Grund der vielen sekundären Reaktionen, welche bei der Reduktion der Nitrokörper auftreten. Da die Verwandelbarkeit des Phenylhydroxylamins ganz besonders stark durch hohe H'- oder OH'-Konzentration des Elektrolyten bedingt ist, so muß man, um es in erheblicherer Menge in Substanz zu fassen, das Nitrobenzol in ganz schwach saurem oder ganz schwach alkalischem Elektrolyten reduzieren. Da aber der Elektrolyt zugleich ein gutes Leitvermögen besitzen soll, kann dies, da hier ein Diaphragma unentbehrlich ist, nur erreicht werden durch schwache Säuren bei Gegenwart ihrer Alkalisalze oder durch schwache Basei bei Gegenwart ihrer Chloride (S. 75). In der Tat kann man Phenylhydroxylamin in Substanz elektrolytisch gewinnen, wenn man entweder an einer Platinkathode eine alkoholisch-ammoniakalische, mit Chlorammonium versetzte Lösung von Nitrobenzol[2]) oder besser an einem stark versilberten Kupferdrahtnetz eine lebhaft bewegte Aufschwemmung von

[1]) O. Dieffenbach, D. R. P. 192519 (1908).
[2]) F. Haber, Z. Elektroch. 5, 77 (1898).

Nitrobenzol in einer wässerigen Lösung von Natriumacetat und Essigsäure[1]) der Reduktion unterwirft. Stets ist dabei der Elektrolyt gut zu kühlen, um die auch jetzt nicht ganz ausbleibenden, sekundären Umwandlungen des Phenylhydroxylamins möglichst hintanzuhalten. Auch in konzentrierter Schwefelsäure gelingt es[2]), Phenylhydroxylamin als primäres Produkt der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols dadurch nachzuweisen, daß der Lösung Benzaldehyd zugesetzt wird, mit welchem das Phenylhydroxylamin nach: $C_6H_5CHO + HOHNC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CH - NC_6H_5 + H_2O$ (CH und N über O verbunden) sich zu einem in Schwefelsäure unlöslichen Körper kondensiert, so daß es eine zu hinreichend schneller Umlagerung erforderliche Konzentration nicht erreichen kann. Es kann also kein Zweifel sein, daß, wie es auch für die rein chemische Reduktion des Nitrobenzols feststeht[3]), seine elektrolytische Reduktion unter allen Umständen zunächst zum Phenylhydroxylamin führt.

Die weitere Reduktion dieses Körpers zum Anilin geschieht, wie gesagt, an Kathoden aus Platin, Silber oder reinem Nickel nur träge, so daß, bald nachdem in ganz schwach saurer Lösung die zur Gewinnung des Phenylhydroxylamins erforderliche Strommenge aufgewandt ist, Wasserstoffentwicklung einsetzt, die allerdings von einer geringen Aminbildung begleitet ist. Es entsteht daher bei Benutzung der erwähnten Kathodenmaterialien stets sehr bald eine Konzentration des Phenylhydroxylamins, bei welcher in stärker saurer oder alkalischer Lösung sekundäre Veränderungen desselben mit größerer Geschwindigkeit vor sich gehen und zu Nebenprodukten führen. Nachdem nun K. Elbs[4]) gezeigt hatte, daß in wässerig-alkoholischer Schwefelsäure an einer Zinkkathode oder in Eisessiglösung an einer Bleikathode die Mengen der Nebenprodukte zugunsten einer gesteigerten Ausbeute an Anilin vermindert werden können, stellte sich ganz allgemein heraus, daß man durch geeignete Wahl des Kathodenmaterials die wichtige Aufgabe lösen kann, die Darstellung der Aminoverbindungen glatt und fast ohne Nebenreaktionen elektrolytisch durchzuführen.

Ist der Elektrolyt eine verdünnte Säure, so werden die Nitrokörper, sei es, daß sie in Alkohol gelöst oder daß sie einfach in der wässerigen Flüssigkeit fein emulgiert gehalten werden, an Kathoden aus Zink, Blei, Zinn, Kupfer, Quecksilber leicht und vollständig mit fast der theoretischen Stromausbeute auch bei Stromdichten bis zu 0,18 Amp./qcm zu den Aminoverbindungen reduziert, deren Salze man durch Eindampfen der Kathodenlauge sofort in reinen Kristallen erhält[5]). Von jenen Metallen sind Zinn und Kupfer besonders wirksam, wenn sie sich in Schwammform auf der Kathode befinden. Deshalb genügt auch oft die Anwendung solcher Kathoden, z. B. Platin oder Nickel, an welchen sonst kaum Amin entsteht, wenn man kleine Mengen der Salze jener Metalle, z. B. Zinnchlorür, Kupferchlorür oder -sulfat, dem Elektrolyten hinzufügt, aus welchem der Strom dann die Metalle schwammförmig auf der Elektrode niederschlägt, oder wenn man die Metalle als feine Pulver in die Lösung einträgt.

Die Wirkung dieser Metalle beruht, wie man wohl, auch ohne daß durch Feststellung der betreffenden Strompotentialkurven der strenge Beweis bisher erbracht wäre, kaum bezweifeln darf, darauf, daß sie den am Platin langsamen Vorgang der elektrolytischen Reduktion des Phenylhydroxylamins so beschleunigen, daß zu Nebenreaktionen in irgend erheblicherem Umfange ausreichende Konzentrationen dieses Körpers an der Elektrode oder im Elektrolyten nicht verharren

---

[1]) K. Brand, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 3076 (1905).

[2]) L. Gattermann, Ber. d. D. Chem. Ges. **29**, 3040; vgl. auch ebenda 3037 (1896).

[3]) Vgl. E. Bamberger und J. Lagutt, Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 1500; E. Bamberger und F. Tschirner, ebenda 1523 (1898).

[4]) Chem. Ztg. **17**, 209 (1893); Z. Elektroch. **2**, 471 (1896).

[5]) C. F. Boehringer und Soehne, D. R. P. 116942 (1900); K. Elbs und F. Silbermann, Z. Elektroch. **7**, 589 (1901). Vgl. auch W. Loeb, Z. Elektroch. **4**, 436 (1898).

können. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß das feinverteilte Kupfer, welches, wenigstens bei Temperaturen bis zu 50°, unter den oben genannten Metallen nicht auch schon Nitrobenzol stark reduziert, Phenylhydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan in Anilin überführt [1]). Den starken katalytischen Einfluß der genannten Metalle auf die Anilinbildung könnte man dann so deuten, daß sie sehr schnell mit dem vom Strome erzeugten Phenylhydroxylamin in Wechselwirkung treten, es zu Anilin reduzieren und dabei wieder Ionen bilden, aus denen sie vom Strome in Schwammform immer wieder abgeschieden werden. Eine ähnliche Wirksamkeit können auch Chrom-, Eisen- oder Titansalze entfalten, welche dabei vom Strom in die niederen Wertigkeitsstufen reduziert werden und in dieser Form gleichzeitig entstandenes Phenylhydroxylamin rasch zum Amin weiter reduzieren, während sie selbst sich dabei wieder oxydieren, aufs neue reduziert werden usf. [2]).

Die für die Aminbildung günstige, katalytische Wirkung des Kathodenmetalles kann unter Umständen durch ein zweites im Kathodenraum anwesendes Metall stark beeinträchtigt werden; so wird z. B. für eine Emulsion von Nitrobenzol in verdünnter Schwefelsäure die Aminbildung an einer Bleikathode stark zurückgedrängt, wenn man etwas Wismutpulver oder Kupfersulfat in den Kathodenraum bringt; Aehnliches geschieht, wenn man neben einer Kupferkathode Bleistangen im Kathodenraume anordnet [3]). Ueber die Natur dieses Zusammenwirkens zweier Metalle liegen noch keine näheren Untersuchungen vor; es hat zur Folge, daß dem Phenylhydroxylamin Zeit bleibt, die in Gegenwart von Säure stets von ihm angestrebte Umwandlung in Aminophenol zu vollziehen, so daß dieses unter solchen Umständen unter den Reduktionsprodukten stark vorwaltet.

Auch in alkalischer Lösung ist die Darstellung des Anilins aus emulgiertem Nitrobenzol mit guter Strom- und Materialausbeute möglich, jedoch nur bei hoher Temperatur, 80 bis 100°, und bei Gegenwart von Kupferpulver, zweckmäßig auch unter Anwendung einer Kupferkathode [4]). Vermutlich verläuft unter diesen Umständen die Reduktion des Phenylhydroxylamins durch Kupferpulver mit so großer Geschwindigkeit, daß dieser Vorgang das Phenylhydroxylamin auch seinen, in alkalischer Lösung sehr schnell verlaufenden, sonstigen sekundären Umwandlungen großenteils zu entziehen vermag [5]).

Arbeitet man nun aber mit einer Elektrode, z. B. aus Platin oder Nickel, an welcher das Phenylhydroxylamin nicht sofort weiter zum Amin reduziert wird, bzw. in Abwesenheit von Stoffen, welche sekundär letzteren Reduktionsvorgang mit großer Geschwindigkeit durchführen, so bleibt dem Phenylhydroxylamin Zeit, sich durch anderweite sekundäre chemische Vorgänge zu verändern. Verlaufen diese mit wesentlich größerer Geschwindigkeit, als es die Aminbildung unter den obwaltenden Umständen vermag, so entziehen sie dieser das für sie nötige Material und verhindern sie oder beeinträchtigen sie in erheblichem Maße.

Von den Nebenreaktionen kommt in erster Linie die Wechselwirkung in Betracht, welche zwischen Nitrosobenzol, welches ja an der Kathode dauernd nachgeliefert wird, und dem aus ihm entstandenen Phenylhydroxylamin sich vollzieht; es bildet sich dabei glatt Azoxybenzol

$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5\underset{\diagdown O \diagup}{N - N}C_6H_5 + H_2O. \qquad (1)$$

---

[1]) A. Chilesotti, Z. Elektroch. 7, 768 (1901). Auch Zinn und Zink wirken auf Phenylhydroxylamin ungleich viel rascher ein als auf Nitrobenzol. (Versuche von P. Dolch.)

[2]) C. F. Boehringer und Soehne, D. R. P. 117007 (1900); Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Bruening, D. R. P. 168273 (1903).

[3]) Gesellsch. f. Chem. Ind. in Basel, D. R. P. 295841 (1915).

[4]) C. F. Boehringer und Soehne, D. R. P. 130742 (1901), 131404 (1902); K. Elbs und K. Brand, Z. Elektroch. 8, 788 (1902).

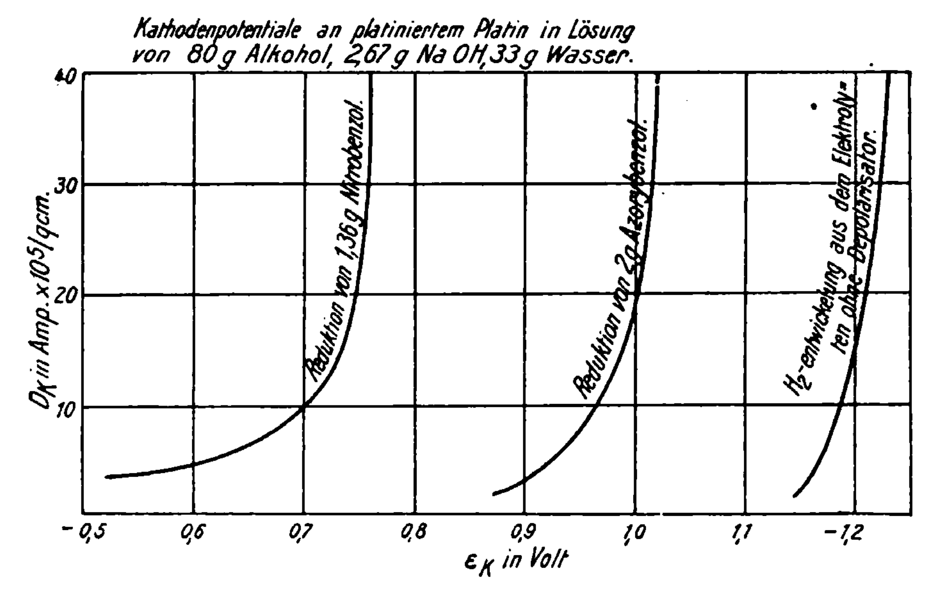
[5]) Vgl. die Versuche von W. Loeb und R. W. Moore, Z. phys. Ch. 47, 418 (1904).

Dieser Vorgang ist in alkalischer Lösung ein fast momentaner, in saurer Lösung verläuft er jedoch meist mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit. Dadurch tritt ein erheblicher Unterschied im Verlaufe der Nitrobenzolreduktion in alkalischen oder sauren Elektrolyten hervor.

Betrachten wir zunächst den Verlauf in alkalischer Lösung.

Durch das auch bei anfangs neutralem Elektrolyten an der Kathode entstehende Alkali wird, wenn nicht die oben erwähnten, ganz besonderen Maßnahmen zur Erhaltung des Phenylhydroxylamins oder zu seiner Umwandlung in Anilin getroffen werden, das Phenylhydroxylamin zur Bildung von Azoxyverbindungen verbraucht, und damit die Reduktion von ihrem geraden Wege, der zum Anilin führen würde, auf einen Nebenweg abgedrängt.

Hierzu kommt, daß in alkalischer Lösung noch folgende weiteren rein chemischen Umwandlungen des Phenylhydroxylamins möglich sind:



Figur 125.

Bei Luftabschluß vollzieht sich in wässeriger Natronlauge langsam, bei zunehmendem OH'-Gehalt der Lösung mit wachsender Geschwindigkeit, der Vorgang [1])

$$3\,C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N - NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O, \quad (2)$$
$$\qquad\qquad \diagdown O \diagup$$

während durch alkoholisches Kali Azobenzol entsteht [2]):

$$2\,C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N = NC_6H_5 + 2\,H_2O. \quad (3)$$

In wässerig alkoholischer Lösung sind beide Vorgänge möglich, aber (2) mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit als (3), und dieser wieder verläuft sehr viel langsamer als Vorgang (1), so daß an Platin- oder Nickelkathoden in alkalischer Lösung bei der Reduktion des Nitrobenzols zunächst wesentlich Azoxybenzol neben kleinen Mengen Azobenzol und Spuren von Anilin entsteht.

Das Azoxybenzol unterliegt nun seinerseits auch der elektrolytischen Reduktion, ist aber, wenigstens an Platin oder Nickel [3]), ein schwächerer Depolari-

---

[1]) E. Bamberger und F. Brady, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 271 (1903).
[2]) F. Haber, Z. angew. Chem. 1900, 435.
[3]) Ob auch an anderen Elektroden, ist vorläufig unbekannt.

sator als Nitrobenzol, wie es die für alkoholisch-alkalische Lösung aufgenommenen Stromdichtepotentialkurven der Fig. 125 auf voriger Seite zeigen [1]). Es kann daher die elektrolytische Reduktion des letzteren auf der Azoxystufe festgehalten werden, wenn man entweder das Kathodenpotential auf einem konstanten und so niedrigen Werte hält, daß dabei eine nennenswerte Weiterreduktion des Azoxybenzols noch nicht eintreten kann, oder indem man die Konzentration der Azoxyverbindung so niedrig hält, daß sie auch neben einer kleinen Nitrobenzolkonzentration noch nicht an der kathodischen Reduktion teilnimmt. Der erstere, von F. HABER den theoretischen Erwägungen zuliebe eingeschlagene Weg ist für präparative Zwecke unbequem und zeitraubend, da er, ähnlich wie eine Metalltrennung mit konstanter Spannung, infolge der Begrenzung des Kathodenpotentials eine, mit Abnahme der Nitrobenzolkonzentration (nach Formel μ, S. 582) sich dauernd vermindernde Stromstärke erfordert; um auf solchem Wege Azoxybenzol zu gewinnen, hält man in einer Lösung, welche in 350 g Alkohol und 50 g Wasser 40 g $NaOH$ und 22,5 g Nitrobenzol enthält, an platinierter Kathode ein Potential von $\varepsilon_h = -0{,}77$ Volt aufrecht, welches bei lebhafter Elektrolytbewegung anfangs eine D_K von 0,012 Amp./qcm, gegen Schluß aber, wenn fast alles Nitrobenzol verschwunden ist, von 0,0017 Amp./qcm zuläßt, und dabei erst im letzten Teil der Elektrolyse etwas Azobenzol auftreten läßt. Der zweite Weg dagegen ist für präparative Zwecke unter geeigneten Umständen leicht zu beschreiten: Hält man z. B. Nitrobenzol in wässeriger Natronlauge durch ein kräftiges Rührwerk suspendiert, so löst es sich schnell und reichlich genug im Wasser, daß man es an einem Nickeldrahtnetzzylinder mit erheblicher Stromdichte fast völlig ohne Wasserstoffentwicklung reduzieren kann. Da hierbei eine Eisenanode anwendbar ist, so ist ein Diaphragma entbehrlich [2]). Das Nitrobenzol geht hierbei, wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, fast ausschließlich in Azoxybenzol über, welches, bei Temperaturen unter 80°, in wässeriger Natronlauge so wenig löslich ist, daß es unter solchen Umständen an indifferenten Kathoden, wie solchen von Nickel, kein nennenswertes Depolarisationsvermögen mehr besitzt.

In alkoholisch-alkalischer Lösung können auch solche Azoxykörper, welche in Alkohol schwer löslich sind, wie z. B. Azoxyanisol, als einzige Produkte der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper erhalten werden, während umgekehrt eine annähernd gleiche Löslichkeit von Nitro- und Azoxykörper eine mit guter Ausbeute erfolgende Darstellung der letzteren mit konstanter Stromstärke ausschließt.

Wird also Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung reduziert, so bleibt Azoxybenzol um so weniger bestehen, je höhere Stromdichte man anwendet, und je länger man die Reduktion fortsetzt.

Die Alkalität erteilt man in diesen Fällen der Lösung, indem man ihr Natriumacetat zusetzt [3]). Dieses ist in mäßig verdünntem, etwa 70- bis 80-pro-

---

[1]) Messungen von N. STEPHANSEN im Dresdner Laboratorium. Die Kurven und ihre Entfernung voneinander beziehen sich nur auf die Bedingungen, unter denen sie bestimmt wurden; die gegenseitige Lage der Kurven unter anderen Bedingungen (Temperatur, Alkalität, Elektrodenmaterial) ist noch nicht bestimmt. Es wäre überhaupt von sehr großer Bedeutung, wenn für die einzelnen Abschnitte des Reduktionsverlaufes der Nitrokörper systematisch die Stromdichtepotentialkurven ermittelt würden. So könnte man ein vergleichendes Bild erhalten, aus dem man wohl am besten sicher feststellen könnte, ob die von der Theorie angenommenen, von manchen Tatsachen schon recht wahrscheinlich gemachten Geschwindigkeitsverhältnisse für die einzelnen elektrochemischen Teile des Vorganges auch ganz der Wirklichkeit entsprechen. Dieses Verfahren wäre vermutlich noch sicherer, als das, bei dem man die unter wesentlich veränderten Umständen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der gleichen, aber auf rein chemischem Wege durchgeführten Reduktionsvorgänge miteinander vergleicht [H. GOLDSCHMIDT und M. ECKART, Z. phys. Ch. **56**, 385 (1906)].

[2]) W. LOEB, Z. Elektroch. **7**, 335 (1900). Vgl. auch Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS und BRUENING, D. R. P. 127 727 (1900) und 141 535 (1902).

[3]) K. ELBS und O. KOPP, Z. Elektroch. **5**, 108 (1898).

zentigem Alkohol, wie er zum Auflösen reichlicherer Mengen der meisten Nitrokörper ausreicht, erheblich löslich. Das bei der Elektrolyse dieses Salzes an der Kathode auftretende Alkali genügt, um die Bildung der Azoxyverbindung nach Vorgang (1) sofort eintreten zu lassen, andererseits bleibt so die gesamte im Elektrolyten auftretende Menge an freiem Alkali möglichst klein, was zur Vermeidung von Nebenvorgängen, Kondensationen, Verharzungen usf., wie sie zuviel freies Alkali leicht bewirkt, sowie für die Schonung der Diaphragmen wichtig ist. Ein Zusatz von Essigäther kann erforderlichenfalls ein zu starkes Ansteigen der Alkalität verhindern, da das Alkali durch Verseifung des Essigäthers Natriumacetat zurückbildet[1]).

Das Azoxybenzol geht bei der Reduktion ausschließlich in Hydrazobenzol über.

$$C_6H_5N\underset{O}{-}NC_6H_5 + 4\,H \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5 + H_2O. \qquad (4)$$

Bei energischer Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung beobachtet man aber als Hauptprodukt stets zunächst Azobenzol, und erst nach diesem erscheint reichlich Hydrazobenzol. Wenngleich Azobenzol aus Phenylhydroxylamin nach Vorgang (3) sich bilden kann, so ist doch dessen Geschwindigkeit auch in der Hitze noch zu gering, um das reichliche Auftreten des Azobenzols zu veranlassen. Es bildet sich vielmehr durch Wechselwirkung des stark reduzierenden Hydrazobenzols einerseits mit dem Luftsauerstoff, vor allem aber andererseits mit dem noch unreduziert vorhandenen Nitrobenzol; daneben wird bei dieser Umsetzung Azoxybenzol zurückgebildet:

$$\left.\begin{aligned} 3\,C_6H_5NH - NHC_6H_5 + 2\,C_6H_5NO_2 &\rightarrow 3\,C_6H_5N = NC_6H_5 \\ &+ C_6H_5N\underset{O}{-}NC_6H_5 + 3\,H_2O. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Dieser besonders in höherer Temperatur mit großer Geschwindigkeit verlaufende Vorgang beseitigt alsbald immer wieder das aus dem Azoxybenzol entstehende Hydrazobenzol und erlaubt eine sehr einfache und glatte elektrochemische Darstellung von Azoverbindungen[2]). Gemäß den oben (S. 600) allgemein dargelegten Ueberlegungen nimmt man sie zweckmäßig mit hoher Stromkonzentration vor. Dies kann hier um so einfacher geschehen, als hohe Stromdichten bei der stark depolarisierenden Wirkung des Nitrobenzols und gesteigerte Temperatur ohne Bedenken anzuwenden sind. Erhöht man die Temperatur bis zum Siedepunkt der alkoholischen Lösung, so wird die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion so gesteigert, daß man mit Stromdichten von 0,06 bis 0,09 Amp./qcm arbeiten kann, ohne daß Wasserstoffentwicklung vor völligem Verbrauch des Nitrobenzols eintritt.

Ist die zur Ueberführung der angewandten Nitrobenzolmenge in Azobenzol nach $2\,C_6H_5NO_2 + 8\,H \rightarrow C_6H_5N{=}NC_6H_5 + 4\,H_2O$ erforderliche Strommenge verbraucht, so wird dieser Punkt unter den genannten Bedingungen durch den Beginn reichlicher Wasserstoffentwicklung bezeichnet. Da aber das Nitrobenzol nicht unmittelbar, sondern auf einem weiten Umwege in Azobenzol übergeht, und hierbei auch Luftsauerstoff, natürlich unter Aufhebung eines kleinen Teils der Reduktion mitwirkt, sind im gedachten Augenblick stets noch Azoxy- und Hydrazobenzol im Elektrolyten, und man beseitigt sie zweckmäßig: das erstere durch weitere Zuführung einer kleinen Strommenge mit niederer Stromdichte, das letztere durch Einblasen von Luft in den Elektrolyten nach beendigter

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 38, 4012 (1905).
[2]) K. Elbs und O. Kapp a. a. O.

Reduktion. Auf diese Weise kann man leicht reine Azoverbindungen in guter Strom- und fast theoretischer Materialausbeute darstellen. Daß man unter veränderten Arbeitsbedingungen auch reichlichere Mengen von Azoxy- oder Hydrazoverbindungen neben den Azoverbindungen, zumal bei gewöhnlicher Temperatur, bei der Vorgang (5) nur langsam verläuft, erhalten kann, ist selbstverständlich.

Für ein Arbeiten im technischen Maßstabe wichtig und auch theoretisch interessant ist es, daß man die Reduktion des Nitrobenzols zum Azobenzol (sowie zum Hydrazobenzol) auch unter Fortlassung des Alkohols in der Suspension in wässeriger Natronlauge oder Chlornatriumlösung durchführen kann, wenn man z. B. an Eisendrahtnetzen bei 85 bis 95° arbeitet, wobei Azoxybenzol schon so löslich ist, daß es bei Stromdichten bis 0,12 Amp./qcm alsbald neben dem Nitrobenzol reduziert wird und Azobenzol entsteht. Für dessen Weiterreduktion zu Hydrazoverbindungen sind, wiederum bei etwa 85 bis 95°, bei Stromdichten von 0,03 bis 0,04 Amp./qcm Kathoden aus Blei, Zinn oder Zink günstig; auch kann man solche durch Drahtnetze aus Nickel ersetzen, wenn man dem Elektrolyten alkalische Lösungen jener Metalle zufügt[1]).

Die Azoverbindungen ihrerseits sind nun, und zwar an den verschiedensten Kathodenmaterialien, zweckmäßig aber an Nickeldrahtnetz, noch weiter zu den Hydrazoverbindungen elektrolytisch reduzierbar; sie sind jedoch erheblich schwächere Depolarisatoren als die Nitroverbindungen. Daher tritt bei der hohen Stromdichte, bei welcher jene zweckmäßig dargestellt werden, alsbald Wasserstoff auf, wenn alle Nitroverbindung verschwunden ist; seine Entwicklung hört aber wieder völlig auf, zumal in der Hitze, wenn die Stromstärke auf etwa $^1/_2$ bis $^1/_4$ der bei der Azobenzolbereitung gebrauchten herabgemindert wird. Jetzt wird das Azobenzol zum Hydrazobenzol reduziert:

$$C_6H_5N = NC_6H_5 + 2H \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5, \tag{6}$$

und Wasserstoff tritt erst auf, wenn fast alles Azobenzol verschwunden ist. Das Hydrazoobenzol seinerseits kann kaum mehr weiter zum Anilin vom Strome reduziert werden. Die Hydrazoverbindungen entstehen hierbei in so guter Ausbeute und kristallisieren aus dem erkaltenden Elektrolyten in solcher Reinheit, daß ihre Darstellung durch elektrolytische Reduktion eine ebenso leichte wie vorteilhafte ist. Läßt man den noch heißen, die Hydrazoverbindung enthaltenden Elektrolyten in warme Schwefelsäure fließen, so erfolgt alsbald Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin

$$C_6H_5NH - NHC_6H_5 \rightarrow H_2NC_6H_4 - C_6H_4NH_2 \tag{7}$$

und Abscheidung des schwerlöslichen Benzidinsulfats, des Ausgangsmaterials für wertvolle Farbstoffe. Dieses kann man auch, — aber wegen der nicht ganz zu vermeidenden Entstehung des isomeren, für Farbstoffdarstellung störenden Diphenylins und wegen der Möglichkeit der dichten Bekleidung der Kathode mit Benzidinsalzen weniger vorteilhaft, — unmittelbar durch elektrolytische Reduktion des Azobenzols oder Azoxybenzols in alkoholisch-saurer Lösung bzw. in wässeriger Suspension bei Gegenwart von Titanchlorid oder Salzen des dreiwertigen Vanadiums gewinnen[2]). Dabei ist es interessant, daß das Azoxybenzol in saurer Lösung an platiniertem Platin ein schwächerer, für die gleichen Stromdichten eine um 0,20 bis 0,27 Volt stärkere kathodische Polarisierung beanspruchender Depolarisator ist als Azobenzol, während in alkalischer Lösung in dieser Hinsicht beide Körper sich etwa gleich verhalten.

---

[1]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 121 899 u. 121 900 (1899).

[2]) W. Loeb, Z. Elektroch. 7, 320 u. 333 (1900); ferner Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Bruening, D. R. P. 168 273 u. 172 654 (1903).

Die elektrolytische Darstellung der Azo- und Hydrazoverbindungen ist, wie man sieht, eine ganz allgemein anwendbare, während diejenige der Azoxyverbindungen, wie erwähnt, an bestimmte Löslichkeitsunterschiede zwischen diesen und den zugehörigen Nitrokörpern gebunden ist.

Im Verlaufe der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung tritt, wie gezeigt wurde, das Hydrazobenzol zweimal auf: zuerst als Zwischenprodukt aus Azoxybenzol entstanden, dann als Endprodukt aus Azobenzol hervorgegangen. Faßt man die besprochenen gegenseitigen Beziehungen der hier auftretenden Körper zusammen, so erhält man folgendes Schema für die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung, in welchem die senkrechten ausgezogenen Pfeile die elektrolytischen Hauptvorgänge, die ausgezogenen gebrochenen Pfeile sekundäre chemische Reaktionen, der punktierte Pfeil einen nur unter ganz besonderen Umständen oder in untergeordnetem Maße verlaufenden elektrolytischen Vorgang andeuten.

$$
\begin{array}{lll}
C_6H_5NO_2 & \longrightarrow & \\
\downarrow & & \downarrow \\
C_6H_5NO \longrightarrow & C_6H_5N{-}NC_6H_5 \longrightarrow & C_6H_5N{=}NC_6H_5 \\
\downarrow & \quad\diagdown\diagup \downarrow & \downarrow \\
C_6H_5NHOH \longrightarrow & \quad O \quad C_6H_5NH-NHC_6H_5 & \\
\vdots & & \\
C_6H_5NH_2 \longleftarrow \cdots\cdots & &
\end{array}
$$

In anderer Weise als in alkalischer Lösung gestalten sich die Nebenreaktionen, wie oben gesagt, in saurer Lösung. Hier tritt zwar auch die nach Vorgang (1) erfolgende Bildung von Azoxybenzol auf; sie verläuft aber, wie schon gesagt, mit so geringer Geschwindigkeit, daß sie nur da, wo die anderen möglichen Vorgänge auch gehemmt sind, eine größere Bedeutung erlangen kann. Dann wird auch hier das Azoxybenzol zum Hydrazobenzol weiter reduziert, welches sich nun in Benzidinsalze umlagert[1]).

In viel stärkerem Maße als dem Vorgang (1) unterliegt in saurer Lösung das Phenylhydroxylamin einer anderen Umwandlung, der Umlagerung in p-Aminophenol:

$$C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ OH\end{matrix}\right. . \qquad (8)$$

Dieser Vorgang verläuft bei gegebener Konzentration des Phenylhydroxylamins um so schneller, je größer die Stärke und die Konzentration der im Elektrolyten vorhandenen Säure ist. Er tritt mit dem Vorgange der Reduktion des Phenylhydroxylamins zum Amin in Wettbewerb und wird um so stärker vorwalten, je geringer die Geschwindigkeit des letzteren Vorganges ist, je weniger er der katalytischen Beschleunigung durch das Elektrodenmaterial unterliegt. An Kathoden aus Platin[2]) oder Kohle[3]) oder besser an Silber[4]) überwiegt daher z. B. in starker Schwefelsäure die Bildung von Aminophenolen durchaus, während an Bleikathoden in verdünnterer Schwefelsäure emulgiertes Nitrobenzol bei etwa 90° beiden Vorgängen annähernd gleichmäßig unterliegt. Macht man hier aber von der oben (S. 618) erwähnten Möglichkeit Gebrauch, daß die sonst für die Reduktion des Phenylhydroxylamins zum Amin günstigen Metalle, wie Blei oder Kupfer durch gleichzeitige Gegenwart des zweiten von ihnen oder von Wismut in ihrer katalytischen Betätigung sehr beeinträchtigt werden, so kann man auch an

---

[1]) W. Loeb, Z. Elektroch. **3**, 441 (1896).

[2]) L. Gattermann, Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 1844, 2810 (1893); **27**, 1929 (1894); **29**, 3034 (1896). L. Weiss und K. Reiter, Lieb. Ann. **355**, 175 (1907).

[3]) D. R. P. 150 809 (1901), 154 086 (1903).

[4]) K. Brand, Elektroch. Red. organ. Nitrokörper S. 92.

Kathoden aus Blei oder Kupfer in verdünnter Schwefelsäure suspendierte Nitrokörper vorwiegend bei 80 bis 90 ° zu Aminophenolen reduzieren[1]). Auf einem oder dem anderen dieser Wege sind zahlreiche *p*-Aminophenole elektrolytisch dargestellt worden[2]). Daß sie dabei je nach Umständen von größeren oder kleineren Mengen der Amine begleitet werden, ergibt sich aus dem Gesagten ohne weiteres. Ist in den zur Reduktion gelangenden Nitrokörpern die Parastellung besetzt, so tritt das OH zu NH_2 in die Orthostellung[2]), z. B.

$$\underset{N(CH_3)_2}{\overset{NO_2}{\bigcirc}} \quad \text{gibt} \quad \underset{N(CH_3)_2}{\overset{NH_2}{\bigcirc}}{}^{OH}$$

Vorgang (8) kann mannigfache Abänderungen erfahren. Bei Gegenwart von Alkohol verestert die Säure Teile, z. B. des Aminophenols, und bildet Phenetidin:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} + C_2H_6O \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O. \tag{9}$$

In starker, zumal rauchender Schwefelsäure geht das Aminophenol in seine Sulfosäure über[3]):

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OH \end{matrix} + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_3\begin{matrix} \diagup NH_2 & (1) \\ - SO_3H & (3) \\ \diagdown OH & (4) \end{matrix} + H_2O. \tag{10}$$

In konzentrierter wässeriger Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure entstehen aus Phenylhydroxylamin an Stelle des Aminophenols wesentlich *p*-Chloranilin neben wenig *o*-Chloranilin, bzw. die entsprechenden Bromverbindungen[4]):

$$C_6H_5NHOH + HCl \rightarrow C_6H_5NHCl + H_2O \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown Cl \end{matrix} + H_2O. \tag{11}$$

Die Folge aller dieser Nebenvorgänge ist, daß in stark saurer Lösung die Elektrolyse der Nitrokörper an Platinkathoden meist mehrere Reduktionsprodukte zugleich liefert. Deren Zahl steigt noch, wenn in verdünnt saurer und alkoholischer Lösung auch dem Vorgang der Azoxybenzolbildung Gelegenheit gegeben wird, sich zu betätigen. Dann treten Anilin, *p*-Aminophenol, Phenetidin, Azoxybenzol und Benzidin gleichzeitig als Reaktionsprodukte auf. Damit die Reaktion aus diesem möglichen Gewirr von Körpern in einheitlicher Richtung führt, muß die Geschwindigkeit eines der nebeneinander laufenden Vorgänge sehr weit über die der anderen gesteigert werden. Das gelingt, wie oben gezeigt wurde, für die Weiterreduktion des Phenylhydroxylamins zum Anilin durch die seine Depolarisationsfähigkeit außerordentlich steigernde Wirkung gewisser Kathodenmaterialien bzw. bestimmter Salze. Mit Hilfe dieser Mittel wird das Phenylhydroxylamin mit hoher Stromdichte, also sehr schnell, in Anilin verwandelt, ehe es Zeit hat, nach einer Nebenrichtung hin sich zu verändern. Freilich muß dazu auch die Geschwindigkeit der Nebenvorgänge, also besonders die der Bildung von Aminophenolen oder Chloranilinen, eine genügend verminderte sein. Da diese mit zunehmender Säurekonzentration erheblich zunimmt, darf die Darstellung der Aminoverbindungen auch an den hierzu besonders ge-

---

[1]) D. R. P. 295 841 (1915).
[2]) D. R. P. 81 625.
[3]) A. A. Noyes und A. A. Clement, Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 990 (1893).
[4]) W. Loeb, Z. Elektroch. **3**, 46 (1896).

eigneten Kathodenmaterialien nur in verdünnt schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung vor sich gehen, und auch da ist stets zu berücksichtigen, daß kleine Mengen von Aminophenolen oder gechlorten Aminen neben den gesuchten Aminen entstehen und diese verunreinigen können[1]).

Zusammenfassen kann man die in saurer Lösung bei der Reduktion von Nitrokörpern auftretenden Reaktionsmöglichkeiten durch das Schema[2]):

$$C_6H_5NO_2$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5NO \quad \cdots\rightarrow \quad C_6H_5N{-}NC_6H_5 \ (O)$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5NHOH \qquad \qquad O$$
$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$
$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} \qquad C_6H_5NH_2 \qquad C_6H_5NH-NHC_6H_5 \longrightarrow H_2NC_6H_4\cdot C_6H_4NH_2.$$
$$\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right)$$

Diese von F. Haber entwickelten Schemata für die Reduktion des Nitrobenzols und die daraus sich ergebenden Arbeitsbedingungen für die Gewinnung der einzelnen Reduktionsprodukte haben sich auch für den Verlauf der elektrolytischen Reduktion sehr vieler substituierter Nitrobenzole, ferner auch für Nitroverbindungen des Naphthalins, Biphenyls oder Pyrazolons als zutreffend ergeben. Freilich darf man nicht erwarten, daß jede Nitroverbindung sich in allen Stücken ganz analog dem Nitrobenzol verhalten müßte. Im Gegenteil: oft zeigt sich ja, daß der Verlauf der Reduktion in der einen oder anderen Richtung nur durch Ueberwiegen der Geschwindigkeit eines der um ein Ausgangsmaterial konkurrierenden Vorgänge bedingt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit eines Vorgangs ist nun aber bei mehreren analogen Körpern derselben Reihe oft außerordentlich verschieden, je nach Art und Ort der in die einfache Benzolverbindung eingetretenen Substituenten. Es sind also bei substituierten Nitrobenzolen unter Umständen recht erhebliche Verschiebungen im Verlauf der elektrolytischen Reduktion denkbar. Treten aber solche ein, so liegt der große Wert des Haberschen Schemas darin, daß es uns alsbald denjenigen Vorgang anzeigt, dessen Reaktionsgeschwindigkeit eine besondere Beschleunigung bzw. denjenigen, dessen Geschwindigkeit eine auffallende Hemmung erfahren hat, und daß es so unseren auf die Aufklärung der beobachteten Abweichung hinzielenden Versuchen die Richtung angibt. Einige Beispiele sollen dies erläutern:

Von den drei Nitranilinen wird in alkoholisch-alkalischer Lösung nur das *m*-Nitranilin analog dem Nitrobenzol zu der entsprechenden Azoverbindung, dem

[1]) J. Pinnow, Jour. prakt. Ch. **63**, 352 (1901); **65**, 579 (1902); K. Brand, ebenda **67**, 145 (1903); C. N. Otin, Z. Elektroch. **16**, 674 (1910). Die Angaben der letztgenannten Arbeit betr. schlechter Ausbeuten und starker Verunreinigung durch Chloranilin, mit denen das nach dem Elbsschen oder dem Boehringerschen Verfahren dargestellte Anilin nur gewinnbar sein soll, sind nach Versuchen von P. Dolch im Dresdner Laboratorium unzutreffend. In dem aus salzsaurer Lösung nach dem Boehringerschen Verfahren gewonnenen Rohanilin sind nicht mehr als 2—3% *p*-Chloranilin; arbeitet man nach Elbs oder benutzt bei dem Boehringerschen Verfahren verdünnte Schwefelsäure und Stannosulfat, so läßt sich das Anilin leicht von den begleitenden kleinen Mengen von Aminophenol trennen und völlig rein mit sehr guter Strom- und Materialausbeute gewinnen.

[2]) Eine Erweiterung dieses Schemas, bei welcher die die Aminbildung oft begleitende Entstehung kleiner Mengen von Farbstoffen mit berücksichtigt wird, s. W. Noyer, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 288 (1907).

m-Diamidoazobenzol, reduziert[1]), während unter gleichen Bedingungen *o*- und *p*-Nitranilin glatt in *o*- und *p*-Phenylendiamin übergehen[2]). Der Grund liegt darin, daß z. B. das aus *p*-Nitranilin zunächst entstehende *p*-Aminophenylhydroxylamin alsbald unter Wasserabspaltung in ein Chinondiimid übergeht:

$$C_6H_4(NH_2)(NHOH) \rightarrow C_6H_4(NH)(NH) + H_2O$$

also keine Azoxyverbindung gibt, und daß das Chinonimid seinerseits sehr leicht zum Diamin reduziert wird. Auch o-Aminophenylhydroxylamin gibt eine *o*-Chinondiimid, während die *m*-Verbindung hierzu nicht befähigt ist und sich daher bei der Weiterreduktion normal verhält.

Aus ähnlichen Gründen gehen *o*- und *p*-Nitrophenol auch in alkalischer Lösung und an Platin- oder Nickelkathoden glatt in die Aminoverbindungen über[3]), indem auch hier Chinonabkömmlinge entstehen; z. B.:

$$C_6H_4(OH)(NHOH) \rightarrow C_6H_4(O)(NH) \rightarrow C_6H_4(OH)(NH_2),$$

während *m*-Nitrophenol, welches kein Chinonimid geben kann, in alkalischer Lösung das leicht veränderliche *m*-Azophenol gibt[4]). Jene Umwandlungen in Chinonimide müssen aber auch ausbleiben, wenn das Phenolhydroxyl verestert ist; daher geben die Methyl- oder Aethyläther des *o*- und *p*-Nitrophenols bei Reduktion in alkalischer Lösung die entsprechenden Azo- und Hydrazoverbindungen[5]).

Andere Beispiele in der gleichen Richtung sind folgende: Bei der Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung an Nickelkathoden geben *o*- und *p*-Nitrotoluol neben vorwiegender Azoverbindung auch beträchtliche Mengen der Toluidine; *m*-Nitrotoluol aber verhält sich ganz normal. Der Grund der Abweichung liegt darin, daß CH_3-Gruppen in *o*- oder *p*-Stellung zur *NO*- bzw. *NHOH*-Gruppe, nicht aber in *m*-Stellung die Geschwindigkeit verzögern, mit der die Bildung der Azoxyverbindung sich vollzieht. Es bleibt also *o*- oder *p*-Hydroxylaminotoluol gewisse Zeiten auch bei Gegenwart von Alkali bestehen und kann dann zum Amin reduziert werden, und zwar, den Beobachtungen gemäß, in um so größerem Umfange, je schneller, d. h. mit je größerer Stromdichte, die Reduktion geschieht[6]). Andererseits entstehen bei Reduktion von o-Nitroacetanilid oder von *p*-Chlornitrobenzol in saurer Lösung bei Gegenwart von Zinn neben den zu erwartenden Aminen auch Azoxy- und Azokörper, weil hier auch in saurer Lösung die Bildung der Azoxyverbindung rasch genug verläuft, um merkliche Anteile der Hydroxylaminverbindung der Reduktion zum Amin zu entziehen[7]).

Gleich dem Hydrazobenzol widerstehen auch seine nächsten Homologen der Reduktion zu Aminoverbindungen fast vollständig. Kompliziertere Hydrazoverbindungen unterliegen ihr aber so leicht, daß sie bei der rein chemischen wie bei der elektrolytischen Reduktion der entsprechenden Azoverbindungen kaum auf-

[1]) K. Elbs und O. Kopp, Z. Elektroch. 5, 110 (1898).
[2]) A. Rohde, Z. Elektroch. 7, 339 (1900).
[3]) K. Elbs, Jour. f. prakt. Ch. **43**, 39 (1891).
[4]) E. Klappert, Z. Elektroch. 8, 791 (1902).
[5]) K. Elbs, Z. Elektroch. 7, 145 (1900).
[6]) E. Stohr, Dissert. Gießen 1903.
[7]) K. Brand und E. Stohr, Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 4058 (1906); Weinerth, Dissert. Gießen 1906.

treten und dabei alsbald unter Spaltung des Moleküls zu 2 Molekülen von Aminoverbindungen weiter reduziert werden. So können z. B. Azofarbstoffe in schwach saurem Elektrolyten an Zinnkathoden glatt zu einer zinnfreien salzsauren Lösung zweier Aminoverbindungen reduziert werden[1]), z. B.:

$$\underset{1.}{HO_3S}\cdot \underset{4.}{C_6H_4\cdot N} = \underset{1.}{N}\cdot \underset{2.}{C_{10}H_6\cdot OH} + 4\,H \rightarrow \underset{1.}{HO_3S}\cdot \underset{4.}{C_6H_4\cdot NH_2}$$

$$+ \underset{1.}{H_2N}\cdot \underset{2.}{C_{10}H_6\cdot OH}.$$

Unterliegen gleichzeitig zwei verschiedene Nitrokörper RNO_2 und $R'NO_2$ der elektrolytischen Reduktion, so ist denkbar, daß beide auch gleichzeitig zum Nitrosokörper reduziert werden. Ist dieser aber im einen Falle etwas leichter reduzierbar als im anderen, so wird der Hydroxylaminabkömmling des einen mit dem Nitrosokörper des anderen reagieren können, und man kommt zu gemischten Azoxykörpern:

$$RNHOH + R'NO \rightarrow \underbrace{RN - NR'}_{O} + H_2O,$$

aus denen natürlich auch gemischte Hydrazokörper und Azokörper entstehen müssen. Deren Auftreten ist aber offenbar an die genannten Bedingungen geknüpft; da diese aber von den Versuchsbedingungen, Lösungsmittel, Stromdichte usf. stark beeinflußt werden, wird auch die Entstehung gemischter Azokörper, welche für Gewinnung von Azofarbstoffen wichtig wäre, oft nur schwierig und unsicher, oft auch gar nicht durch elektrolytische Reduktion verschiedener Nitrokörper zu erreichen sein, wie es die Erfahrung auch gelehrt hat[2]).

Von großer Bedeutung ist die Frage des Verhältnisses der Geschwindigkeiten der einzelnen Reduktionsabschnitte der Nitrokörper für die elektrolytische Reduktion mehrfach nitrierter Benzolabkömmlinge. Dabei können Reaktionsprodukte erhalten werden, in denen die Reduktion sich auf mehrere Nitrogruppen des gleichen Moleküls erstreckt; doch wird dann wegen der großen Veränderlichkeit, z. B. vieler mehrfach amidierter Benzole, der Verlauf des Vorganges gewöhnlich durch erhebliche Verharzungen gestört. Soll die Reduktion sich aber auf eine einzige Nitrogruppe beschränken, so ist das nur möglich, wenn die Geschwindigkeit, mit der diese selbst reduziert bzw. ihre ersten Reduktionsprodukte weiter reduziert werden, erheblich größer ist, als die, mit der — nach Eintritt jener Reduktion — etwa weitere, im gleichen Molekül vorhandene Nitrogruppen schon die erste Reduktionsstufe erreichen können. Diese Bedingung ist verhältnismäßig leicht zu erfüllen bei der Ueberführung etwa von Dinitroverbindungen in Nitrohydroxylaminokörper: man gewinnt solche ähnlich wie Phenylhydroxylamin in Natriumacetat enthaltender, mit Alkohol verdünnter Essigsäure an Silberkathoden. Wird der Elektrolyt bei Abwesenheit der freien Essigsäure an der Kathode alkalisch, so entsteht auch hier die Azoxyverbindung, die aber, da die Nitroazoxykörper auch in Alkohol sehr schwer löslich sind, hier als einziges Reduktionsprodukt auftritt. Man muß freilich, dem glatten Reaktionsverlauf zuliebe, dieser Schwerlöslichkeit auch dadurch Rechnung tragen, daß man durch Benutzung von Quecksilberkathoden und lebhafte Elektrolytbewegung das Auftreten dichter, isolierender Ueberzüge auf der Kathode verhindert. Besonderer Maßnahmen bedarf es aber, um in saurer Lösung der Reduktion der Hydroxylamingruppe eine größere Geschwindigkeit zu geben als der einer außer ihr im Molekül noch vorhandenen Nitrogruppe. Dies gelingt durch Benutzung einer

[1]) C. F. Boehringer & Soehne, D. R. P. 121 835 (1900). Vgl. auch Hesselmann, Dissert. Gießen 1905; Schneider, Dissert. Gießen 1906.
[2]) W. Loeb, Z. Elektroch. 5, 460 (1898).

Kupferkathode und durch gleichzeitige Zugabe von Kupferchlorid zu einer salzsauren oder von Vanadylsulfat zu einer schwefelsauren Lösung. Die Kathode bedeckt sich dabei mit Kupferschwamm; neben diesem aber muß dort das Kupferchlorür, hier das Sulfat des dreiwertigen Vanadiums, welche vom Strome erzeugt werden, die Reduktion der Hydroxylamingruppe stark beschleunigen, denn ohne diese Körper entstehen auch an Kupferkathoden nur stark verharzte Produkte. Die dauernde Wiedererzeugung dieser Reduktionsvermittler durch den Strom hält zugleich das Kathodenpotential so niedrig, daß der Strom auch auf die noch unveränderten Nitrogruppen nur ganz träge wirken kann. Man hat auf solche Weise aus Di- und Trinitrobenzolabkömmlingen Monoaminonitroverbindungen in guter Ausbeute neben wenig Diaminokörpern elektrolytisch darstellen können. Arbeitet man dabei in Gegenwart von Vanadylsalz an anderen Kathoden als an Kupfer, so liegt das Kathodenpotential negativer, und neben verhältnismäßig größeren Mengen von Diaminen entstehen beträchtliche Mengen von Azoxykörpern, offenbar weil die Geschwindigkeit der Einwirkung der Nitroso- auf die Hydroxylaminverbindung jetzt ziemlich groß, andererseits auch die Weiterreduktion der letzteren nicht schnell genug vor sich geht [1]).

Zum Schluß seien die Bedingungen angegeben, unter denen die einzelnen leicht faßbaren Reduktionsprodukte des Nitrobenzols am vorteilhaftesten dargestellt werden. Wenn nichts anderes gesagt, dient als Kathode ein Nickeldrahtnetz; die Anode besteht aus Blei; zwischen beiden befindet sich stets eine Tonzelle als Diaphragma.

Anilin [2]): Kathodenlösung: 40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol gelöst und dann emulgiert in 250 ccm Wasser mit 22 g HCl und 1 g $SnCl_2$, $2 H_2O$. Temp. 20 bis 40°, $D_K = 0{,}10$ bis 0,12 Amp./qcm, Anodenlösung in der Tonzelle 9prozentige Schwefelsäure. Stromausbeute 80%, Stoffausbeute an fast reinem Anilin 85% [3]).

α-Phenylhydroxylamin [4]): Kathodenflüssigkeit in der Tonzelle: 50 g frisch destilliertes Nitrobenzol in Lösung von 20 g $NaC_2H_3O_2$, $3 H_2O$ und 15 ccm Eisessig in 300 bis 400 ccm Wasser lebhaft durch einen kräftigen Rührer emulgiert. Kathode: versilbertes Kupferdrahtnetz von 300 bis 400 qcm, das die Zellenwand nicht berühren soll; Anode von kaltem Wasser durchflossenes Bleirohr, Anodenlösung verdünnte Schwefelsäure. $D_K = 0{,}02$ bis 0,025 Amp./qcm, Temp. 20 bis 25°; nach eingetretener Wasserstoffentwicklung unterbricht man den Strom. Stoffausbeute 70%.

Azoxybenzol [5]): Kathodenflüssigkeit in der Tonzelle: 30 g Nitrobenzol in 240 g Natronlauge von 2,5% durch einen Rührer gut emulgiert, Temp. die der Umgebung, $D_K = 0{,}05$ bis 0,07 Amp./qcm, Stromzufuhr 20 bis 21 Amp.Std., Anodenlösung schwach angesäuerte Natriumsulfatlösung. Stoffausbeute an reiner Substanz 60% [6]).

Azobenzol [7]): Hohes, enges Becherglas, dessen oberes Drittel ganz frei bleibt und als Rückflußkühler wirkt. Kathodenlösung: 20 g Nitrobenzol und 5 g kristallisiertes Natriumacetat gelöst in 200 ccm 80-prozentigen Alkohols; Temp. anfangs 60°, allmählich durch die Stromwärme bis zum Siedepunkt der Lösung

---

[1]) K. Brand, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 4006 (1905); K. Brand und H. Zoeller, ebenda **40**, 3324 (1907); H. Hofer und F. Jacob, ebenda **41**, 3187 (1908).

[2]) A. Chilesotti, Z. Elektroch. **7**, 770 (1901).

[3]) Mit Strom- oder Materialausbeuten von 91—97% erhält man Toluidine, wenn man 20 g *o*- oder *p*-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol löst und in 300 ccm 5prozentiger Salzsäure bei etwa 60° emulgiert und im übrigen wie oben arbeitet.

[4]) K. Elbs, Uebungsbeispiele 2. Aufl. S. 94.

[5]) Ebenda S. 97.

[6]) Das Azoxybenzol löst etwas Nitrobenzol und entzieht es der Reduktion, es muß durch Wasserdampf abgeblasen werden.

[7]) K. Elbs, Uebungsbeispiele, 2. Aufl. S. 101.

steigend. $D_K = 0{,}06$ bis 0,09 Amp./qcm, Stromzufuhr 17,4 Amp.Std.; nach eingetretener Wasserstoffentwicklung noch 1 bis 2 Amp.Std. mit verminderter Stromdichte. Anodenlösung: kalt gesättigte, chlorfreie Sodalösung. Stromausbeute über 80 %, Stoffausbeute (nach Oxydation von Hydrazobenzol durch einen Luftstrom) über 90 %.

Hydrazobenzol[1]: Apparat und Anodenlösung wie bei Azobenzol. Kathodenlösung: 14,8 g Azobenzol (bzw. aus 20 g Nitrobenzol zunächst hergestellt) und 5 g kristallisiertes Natriumacetat, gelöst in 200 ccm 80-prozentigem Alkohol. Temp. Siedepunkt der Lösung; $D_K = 0{,}01$ bis 0,03 Amp./qcm; Stromzufuhr 4,4 Amp.Std. Hierauf unter Erkaltenlassen des Elektrolyten noch 0,5 Amp.Std. mit ganz kleiner Stromdichte; Stromausbeute über 80 %, Stoffausbeute über 90 %.

f) Elektrolytische Reduktion von Karbonylverbindungen[2].

I. Allgemeines.

Als schwer reduzierbare Körper wurden bei den theoretischen Betrachtungen solche Stoffe genannt, welche nicht eigentlich als Oxydationsmittel und Depolarisatoren gelten können, und für deren Reduktion dem Wasserstoff durch Anwendung bestimmter Kathoden mit hoher Ueberspannung besondere Reduktionsenergie erteilt werden muß. Es handelt sich hierbei vor allem um Karbonylverbindungen, d. h. solche Verbindungen, welche die *CO*-Gruppe enthalten, sei es zwischen 2 *C*-Atomen (Ketone), sei es zwischen einem *C*- und einem *H*-Atome (Aldehyde), einem *C*- und einem *O*-Atome (Säuren, Karboxylgruppe) oder endlich zwischen einem *C*- und einem *N*-Atom (Amide, Imide, Harnsäureabkömmlinge). Wie groß in aromatischen Verbindungen der Unterschied der Reduzierbarkeit der *CO*-Gruppe und der im vorigen Abschnitt behandelten Nitrogruppe ist, zeigt die Tatsache, daß in nitrierten, aromatischen Ketonen, z. B. Nitrobenzophenon, an Nickel- oder Kupferkathoden die Nitrogruppe vollständig reduziert wird, ohne die geringste gleichzeitige Veränderung der *CO*-Gruppe[3].

Die Kathodenmaterialien, an denen die elektrolytische Reduktion der Karbonylgruppe mit befriedigender Stromausbeute erreichbar ist, sind nach J. TAFEL[4] Blei, Quecksilber und Kadmium; zu diesen gesellt sich das Thallium[5]; nur ganz ausnahmsweise erweisen sich Kathodenmaterialien mit geringerer Ueberspannung, Platin, Nickel, Kupfer, bei der Reduktion dieser oder jener *CO*-Verbindung als wirksam. Auch die Metalle mit etwa gleich hoher Ueberspannung zeigen mancherlei Eigenheiten: manchmal ist ein Reduktionsvorgang nur an *einem* jener Metalle möglich, manchmal, wenn der gleiche Stoff mehreren Vorgängen unterliegen kann, ist das eine Metall diesem, das andere jenem besonders günstig, indem nur er an ihm mit großer, die anderen Vorgänge aber mit untergeordneter Geschwindigkeit verlaufen.

Für die Durchführung dieser Reduktionen erfahren die Bleikathoden zweckmäßig eine besondere Vorbereitung, welche ihnen eine gelockerte, etwas schwammige Oberfläche erteilt[4]. Sie werden zu diesem Behufe — Bleibleche nach vorheriger, gute Zirkulation des Elektrolyten bezweckender Durchlochung — mit nassem Sande abgerieben, dann in 20-prozentiger Schwefelsäure beidseitig mit

[1]) K. ELBS, Uebungsbeispiele, 2. Aufl. S. 105.

[2]) Zusammenfassungen siehe die oben (S. 614, Fußnote 7) angeführten Referate von K. ELBS aus Z. Elektroch. **12** bis **18** und dazu Z. Elektroch. **12**, 881 (1906) und **13**, 647 (1907); ferner A. MOSER, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, Halle 1910 bei W. Knapp, S. 161—194.

[3]) K. ELBS und A. WOGRINZ, Z. Elektroch. **9**, 428 (1903).

[4]) J. TAFEL, Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 2215 (1900). Vgl. auch J. TAFEL und K. NAUMANN, Z. phys. Ch. **50**, 717 (1905).

[5]) G. ZERBES, Z. Elektroch. **18**, 619 (1912).

0,02 Amp./qcm $^1/_2$ Stunde lang oxydiert und so oberflächlich mit Bleisuperoxyd überzogen, dann mit kaltem Wasser gespült, einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, mit kochendem Alkohol abgespült und schnell an der Luft getrocknet. Auch die stets benutzen Bleianoden werden in dieser Weise vorbereitet, lediglich um Spuren fremder Metalle von ihrer Oberfläche zu entfernen, die ja wegen ihrer die Ueberspannung stark beeinträchtigenden Wirkung sorgfältig dem Elektrolyten fernzuhalten sind.

Die der elektrochemischen Reduktion zu unterwerfenden Körper unterliegen auch hier wieder rein chemischen Nebenvorgängen, Kondensationen und ähnlichen Veränderungen, z. B. wird Aceton zu Mesityloxyd und Phoron durch Alkali, werden Pinakone zu Pinakolinen durch verdünnte Säuren verwandelt; es ist also mit hoher Stromkonzentration (vgl. S. 600) zu arbeiten. Für sehr schwer reduzierbare Körper empfiehlt die Theorie die Anwendung hoher Stromdichten, sofern dadurch nicht auch sekundäre Vorgänge begünstigt werden (S. 600 u. f.). Da ferner die Erfahrung gelehrt hat, daß die rein chemischen störenden Nebenvorgänge hier durch Temperatursteigerung mehr begünstigt werden als die elektrochemische Reduktion[1]), so ist bei diesen Vorgängen im allgemeinen auf tunlichst tiefe Temperatur Wert zu legen[2]).

Mit diesen Mitteln sind elektrolytisch eine Anzahl von Reduktionsvorgängen bei organischen Verbindungen möglich geworden, deren Durchführung auf rein chemischem Wege bisher vergeblich angestrebt war: die Reduktion von Ketonen zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, von aromatischen Säuren zu Alkoholen von der Art des Benzylalkohols, von Harnsäuren zu Puronen, sowie mancherlei Reduktionen in der Kampferreihe.

II. Reduktion von Ketonen und Aldehyden.

Die Reduktion der Ketone kann in dreierlei Richtung vor sich gehen:

$2 > CO + 2H \rightarrow > C(OH) - C(OH) <$ Bildung von Pinakonen,
$> CO + 2H \rightarrow > CH(OH)$ Bildung sekundärer Alkohole,
$> CO + 4H \rightarrow > CH_2 + H_2O$ Bildung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Von diesen Vorgängen ist zumal der dritte nicht als eine Weiterführung des zweiten anzusehen, da stets unter den für jenen günstigen Bedingungen die sekundären Alkohole sich als nicht reduzierbar erweisen[3]). Die einzelnen Vorgänge haben daher immer die *CO*-Gruppe als unmittelbares Ausgangsmaterial, und es ist die Art der Elektroden, die Beschaffenheit des Elektrolyten, ob sauer oder alkalisch, und die Natur der an die *CO*-Gruppe gebundenen anderen Gruppen bestimmend, welcher von jenen drei möglichen Vorgängen die größere bzw. etwa eine ganze überwiegende Geschwindigkeit besitzt.

Die Reduktion der Ketone kann in alkalischer oder in saurer Lösung vorgenommen werden; als Lösungsmittel der Ketone dient, wenn Wasser nicht ausreicht, verdünnter Alkohol, welchem entweder Natriumacetat oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure in Mengen von einigen Prozenten zugefügt wird.

Aliphatische Ketone, wie Aceton, in alkalischer Lösung zu reduzieren, empfiehlt sich nicht, mit Rücksicht auf die störenden Kondensationswirkungen

[1]) Es kommt hierbei vielleicht auch in Betracht, daß die Ueberspannung des Wasserstoffs, welche bei höherer Temperatur noch nicht bekannt ist, bei gesteigerter Temperatur abnimmt ganz wie diejenige des Sauerstoffs.

[2]) Apparaturen zur Durchführung bzw. zur Ueberwachung des Verlaufes solcher Reduktionen siehe K. Elbs, Chem. Ztg. 1893, 209; Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate 2. Aufl. S. 120—128. J. Tafel, a. a. O. und Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 3629 (1906). J. Bredt, Jour. prakt. Ch. **84**, 778 (1911).

[3]) J. Tafel, Z. Elektroch. **17**, 569 u. 972 (1911).

des Alkalis. In schwefelsaurer Lösung aber ist die elektrolytische Reduktion dieser Ketone durchführbar, obwohl sie der rein chemischen Reduktion mit Zink und Eisessig widerstehen; diese schwere Reduzierbarkeit bringt es mit sich, daß die elektrochemische Reduktion dieser Körper nicht ohne Wasserstoffentwicklung verläuft. Ihre Produkte sind nach dem Elektrodenmaterial verschiedene. An Bleikathoden gibt Aceton bei gewöhnlicher Temperatur Isopropylalkohol neben nicht unbeträchtlichen Mengen von Pinakon: 300 g Aceton in 300 ccm 10prozentiger Schwefelsäure bei 0,005 Amp./qcm und nicht über 16° geben 120 g $(CH_3)_2CHOH$ und 60 g $(CH_3)_2C(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$, $6\,H_2O$[1]. An Quecksilberkathoden tritt dagegen die Pinakonbildung ganz zurück[2], und es gesellt sich dem Isopropylalkohol jetzt Propan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bei. Dieser Vorgang wird an Kadmiumkathoden der weitaus vorherrschende. Aus einer etwa 10prozentigen Acetonlösung in 30prozentiger Schwefelsäure kann auf solche Weise bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Stromausbeute bis zu 90% ein nur mit wenig Wasserstoff verunreinigtes Propan, aus Methyläthylketon ähnlich leicht Butan dargestellt werden[3]. Auch höhere aliphatische Grenzkohlenwasserstoffe können nach diesem Verfahren erhalten werden, z. B. aus Isoamylmethylketon reines Isoheptan. Doch muß man in solchem Falle in alkoholisch-schwefelsaurer, 60° warmer Lösung und mit sehr hoher Stromdichte, bis 0,38 Amp./qcm, und zugleich hoher Stromkonzentration an einem durch Wasserzufluß gekühlten Hohlzylinder aus Kadmium arbeiten[4]. In dieser Gestalt bietet die Elektrolyse die zurzeit bequemste und ergiebigste Quelle einer Anzahl reiner Grenzkohlenwasserstoffe sicher bekannter Konstitution. Auch bei der Ketonreduktion an Bleikathoden treten die Kohlenwasserstoffe, wenn auch in geringerer Menge, auf; der bei der Gewinnung von Isopropylalkohol entweichende Wasserstoff enthält nicht unbedeutende Mengen Propan[3].

Theoretisch und technisch von Interesse ist es, daß sowohl Blei wie Quecksilber (nicht aber Kadmium) auch die Metallalkyle geben, welche den an ihnen bei kathodischer Polarisierung entstehenden Kohlenwasserstoffen entsprechen[5]. Die Ausbeute an diesen Stoffen, von denen die Quecksilberverbindungen angesichts der großen Giftigkeit ihrer Dämpfe sorgsame Berücksichtigung bei der Ausführung dieser Reduktionen erfordern, wird durch Temperatursteigerung erhöht. Am Blei ist sie auch dann gering; doch ist es gelungen, bei der Reduktion von Aceton Tetraisopropylblei $[(CH_3)_2CH]_4Pb$ zu gewinnen, dem sich wahrscheinlich auch das ungesättigte Diisopropylblei beimischt und die leichte Oxydierbarkeit des öligen Produktes an der Luft und seine rotbraune Farbe, wohl auch den widerlichen Geruch verursacht, den man bei der Reduktion von Aceton an Bleielektroden wahrnimmt. Auch Methyläthyl- und Diäthylketon geben Bleialkyle. Diese „Bleiöle" überziehen dabei die Kathode und sind die Ursache dafür, daß am Blei die Stromausbeute bei der Reduktion der Ketone bald nach Stromschluß zu sinken beginnt, während sie am Kadmium sich lange Zeit hindurch gleichmäßig hoch hält (vgl. S. 595). Man verbessert daher z. B. bei der Reduktion des Acetons in schwefelsaurer Lösung die Ausbeute sehr erheblich, wenn man die zweckmäßig aus kupferhaltigem Blei bestehende Kathode fast horizontal mit nach unten gerichteter Wirkungsfläche anordnet[6]; dann fallen die Oele in Tropfen ab, die Kathode bleibt blank und man kann bei dauerndem Zufluß der Acetonlösung zur Kathode die Stromausbeute auf 80 bis 90% halten,

---

[1] K. Elbs und K. Brand, Z. Elektroch. 8, 783 (1902); E. Merck D. R. P. 113719 (1899).
[2] J. Tafel und K. Schmitz, Z. Elektroch. 8, 281 (1902).
[3] J. Tafel, Z. Elektroch. 17, 972 (1911).
[4] J. Tafel, Ber. d. D. Chem. Ges. 42, 3146 (1909).
[5] J. Tafel, Ber. d. D. Chem. Ges. 39, 3626 (1906); 44, 323 (1911); G. Renger, ebenda 44, 337 (1911).
[6] Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. D. R. P. 303303 (1917).

während vertikale Kathoden durch die an ihnen entlang laufenden Oele verunreinigt werden und die Stromausbeute bald auf 30 % fallen lassen. Am Quecksilber kann die Bildung der Quecksilberalkyle so reichlich erfolgen, daß sich die Elektrolyse zu ihrer Darstellung eignet; bei 45 bis 50° und 0,25 Amp./qcm läßt sich z. B. in einer 10 prozentigen Lösung von Methyläthylketon in 30 prozentiger Schwefelsäure reines Quecksilberdibutyl mit einer Stoffausbeute von mehr als 40 % gewinnen.

Aromatische Ketone geben in alkalischer Lösung nicht Anlaß zum Auftreten von Kondensationsprodukten. Daher ist hier, in mit Natriumacetat versetzter alkoholischer Lösung, die elektrolytische Reduktion ein ausgezeichnetes Mittel zur Gewinnung der unter diesen Bedingungen als alleinige Reduktionsprodukte entstehenden sekundären Alkohole, der Benzhydrole[1].

So gibt z. B. Benzophenon, zu 30 g mit 6 g kristallisiertem Natriumacetat in 500 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser gelöst, bei Siedetemperatur der Lösung an einem Bleizylinder von 600 qcm Oberfläche mit 0,006 Amp./qcm nach Zufuhr von 10 Amp./Std. (statt der theoretischen 8,9 Amp./Std.) Benzhydrol mit 90 % Stoffausbeute:

$$C_6H_5COC_6H_5 + 2\,H \rightarrow C_6H_5CHOHC_6H_5.$$

In saurer Lösung dagegen entstehen bei hoher Temperatur und Stromdichte Pinakone, an deren Stelle aber, sofern sie durch Säuren schnell in Pinakoline umgewandelt werden, diese Stoffe auftreten. So gibt Benzophenon unter diesen Umständen bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Phosphorsäure β- bzw. α-Benzpinakolin:

$$2\,C_6H_5COC_6H_5 + 2\,H \rightarrow (C_6H_5)_2COH \cdot COH(C_6H_5)_2$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_3\,C \cdot COC_6H_5 + H_2O.$$

In essigsaurer Lösung, zumal bei nicht zu hoher Temperatur, bleibt das Pinakon erhalten; ein solches gewinnt man auch aus heißer schwefelsaurer Lösung, z. B. bei der Reduktion des Phenyl-*p*-tolylketons, mit 80 % Stoffausbeute, da das Phenyl-*p*-tolylpinakon nicht sehr zur Umwandlung in das Pinakolin geneigt ist.

Arbeitet man bei niederer Temperatur und mit kleiner Stromdichte, so tritt in der sauren Lösung die Pinakonbildung immer mehr zurück gegenüber der Benzhydrolbildung. Aus Benzophenon erhält man bei 0° mit kleiner Stromdichte überhaupt kein Pinakon mehr; dem jetzt das Hauptprodukt bildenden Benzhydrol gesellt sich aber auch Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$ bei; die genannten Bedingungen begünstigen hier also ein Hervortreten der Vorgänge $>CO \rightarrow >CH(OH)$ und $>CO \rightarrow >CH_2$[2]).

Ein gemischt aliphatisch-aromatisches Keton wie das Acetophenon gibt sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung nebeneinander sekundären Alkohol und Pinakon.

Für diese Reduktionsvorgänge bei aromatischen oder fettaromatischen Ketonen bedarf es nicht der Bleikathoden; sie vollziehen sich, wenn freilich nicht immer mit gleich guter Ausbeute wie an Blei, auch an Kupfer, Eisen oder glattem Platin; nur am platinierten Platin bleiben sie aus[3]). In alkalischem Elektrolyten ist an den verschiedenen Kathodenmaterialien die Art der Reduktionsprodukte die gleiche wie am Blei; ob Gleiches auch für die saure Lösung gilt, ist noch nicht untersucht.

In einem besonderen Falle, beim Tetramethyldiaminobenzophenon[4]), ist in der sauren Lösung ein spezifischer Einfluß des Elektrodenmaterials hervorge-

---

[1]) K. Elbs und K. Brand, Z. Elektroch. 8, 783 (1902); E. Merck D. R. P. 113 719 (1899).
[2]) K. Elbs und K. Brand, Z. Elektroch. 8, 786 (1902).
[3]) H. Kauffmann, Z. Elektroch. 4, 461 (1897); Erich Mueller, ebenda 16, 236 (1910).
[4]) F. Escherich und M. Moest, Z. Elektroch. 8, 849 (1902).

treten: an Platin- oder Kupferkathoden gibt dieses Keton viel Pinakon, an Bleikathoden aber wird es fast völlig in das Hydrol übergeführt. Da dieses übrigens auch aus Tetradimethyldiaminodiphenylmethan durch anodische Oxydation entsteht, so bietet die gleichzeitige, natürlich ohne Diaphragma vorzunehmende Elektrolyse je eines Moleküls dieses Kohlenwasserstoffs und des Ketons in verdünnter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden ein eigenartiges, gut durchführbares elektrochemisches Verfahren, das genannte Hydrol herzustellen:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CO + 2\,H \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CHOH \text{ an der Kathode,}$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2 + O \rightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4 \\ (CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>CHOH \text{ an der Anode.}$$

Von Wichtigkeit ist die elektrolytische Reduktion auch geworden bei einigen hydroaromatischen Ketonen, nämlich bei Abkömmlingen des Kampfers. Zwar kann dieser in saurer Lösung an Bleikathoden gar nicht, an Quecksilberkathoden nur mit mäßiger Stromausbeute zum sekundären Alkohol, dem Borneol, reduziert werden. Aber für die Kamphokarbonsäure hat sich die auf anderem Wege nicht erreichbare Reduktion zu Borneolkarbonsäure in Alkalikarbonatlösung an einer Quecksilberkathode als durchführbar erwiesen, wenn freilich nur mit geringer Stromausbeute [1]):

$$C_8H_{14}\!\!<\begin{matrix}CH\cdot CO_2H \\ CO\end{matrix} \rightarrow C_8H_{14}\!\!<\begin{matrix}CH\cdot CO_2H \\ | \\ CH(OH)\end{matrix}.$$

Den aromatischen Ketonen verhalten sich bei der elektrolytischen Reduktion in vieler Hinsicht ähnlich die aromatischen Aldehyde [2]). Hierbei ist der Vorgang überwiegend dem der Pinakonbildung analog, welcher hier zu Hydrobenzoïnen (bzw. Isohydrobenzoïnen) führt:

$$2\,C_6H_5COH + 2\,H \rightarrow C_6H_5CHOH\cdot CHOHC_6H_5.$$

Diese Reduktion verläuft in alkalischer Lösung etwa in gleicher Weise an Kathoden aus Platin, Nickel und Kupfer. Am Blei entsteht neben dem Hydrobenzoin auch Benzylalkohol $C_6H_5COH + 2\,H \rightarrow C_6H_5CH_2OH$. Man arbeitet, um dem verharzenden Einfluß des Alkalis auf die Aldehyde zuvorzukommen, zweckmäßig mit hoher Stromkonzentration; bei besonders leicht verharzenden Aldehyden wendet man außerdem den schon bei alkaliempfindlichen Nitroverbindungen erwähnten (S. 621) ELBSschen Kunstgriff an, in alkoholischer Natriumacetatlösung bei Gegenwart von Essigäther zu arbeiten. Auf solche Weise sind aus einer Anzahl aromatischer Aldehyde die entsprechenden Hydrobenzoïne in guter Ausbeute dargestellt worden.

Interessant ist, daß in saurer Lösung, und zwar an Kupferkathoden, auch hier durch Erniedrigung der Temperatur die Alkoholbildung gegenüber der Hydrobenzoïnbildung in den Vordergrund tritt, und daß sie auch hier von einer Reduktion bis zum Kohlenwasserstoff begleitet wird. Dieser meist nur untergeordnete Teil des Vorganges verläuft hier zum Unterschiede vom Verhalten der Ketone nach zwei Richtungen:

$$2\,C_6H_5COH + 4\,H \rightarrow C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + 2\,H_2O,$$
$$C_6H_5COH + 4\,H \rightarrow C_6H_5CH_3 + H_2O.$$

---

[1]) J. BREDT, Lieb. Ann. **348**, 199 (1906); **366**, 1 (1909). Vgl. auch ähnliches bei einem anderen Kampferabkömmling: J. BREDT und W. HILBING, Jour. prakt. Chem. **84**, 778 (1911).

[2]) H. KAUFFMANN, Z. Elektroch. **2**, 365 (1895) u. **4**, 461 (1898); H. D. LAW, Jour. Chem. Soc. **89**, 1512 u. 1520 (1906); **91**, 748 (1907); **99**, 1113 (1911).

Von diesen überwiegt meist die erstere, welche also zu Stilben führt; doch kann je nach den Substituenten im Benzolkern auch die andere vorwalten.

Etwas anders verhalten sich aromatische Aldehyde bei Gegenwart von Schwefelsäure an Kadmiumkathoden [1]). Zwar konnten bei erhöhter Temperatur auch an solchen Elektroden für Anisaldehyd die Hydrobenzoïn- und die Stilbenbildung noch als Hauptvorgänge nachgewiesen werden. Bei niederer Temperatur hingegen überwiegen aber auch hier die Vorgänge, an denen nur ein Molekül des Aldehyds teilnimmt, und zwar bei höherer Stromdichte, ähnlich wie bei aliphatischen Ketonen, die Kohlenwasserstoffbildung, z. B.

$$C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{CHO} \rightarrow C_6H_4\langle{}^{OCH_3}_{CH_3}.$$

o- und p-substituierte Benzaldehyde können ziemlich leicht vollständig in dieser Weise reduziert werden, der Benzaldehyd selbst wird dabei freilich nur träge, schließlich aber glatt in Toluol übergeführt.

Von den aliphatischen Aldehyden werden die einfachsten, der Formaldehyd und der Acetaldehyd sehr leicht, unter Umständen mit theoretischer Stromausbeute, in alkalischer Lösung an Kathoden aus Kupfer oder Silber reduziert. In saurer Lösung ist deren Reduzierbarkeit weit geringer; hier tritt sie nicht an Platin und Silber, sondern nur an Kupfer oder Quecksilber ein und führt an letzterem Kathodenmaterial in freilich nur ganz geringer Stromausbeute (bis zu 2%) zu Methan bzw. Aethan [2]). Dieser Vorgang der Kohlenwasserstoffbildung wird sehr begünstigt an Kadmiumkathoden. Aus Propionaldehyd z. B. kann so fast reines Propan mit guter Stromausbeute erhalten werden; immerhin ist diese unter sonst gleichen Umständen nicht so hoch wie bei der Propangewinnung aus Aceton. Auch an Quecksilber- und Bleielektroden ist diese Reduktion aliphatischer Aldehyde möglich, wenn auch mit geringerer Stromausbeute als am Kadmium. Interessanterweise ließen sich aber dabei keine Quecksilber- oder Bleialkylverbindungen beobachten unter den gleichen Bedingungen, unter denen aus Aceton solche entstehen.

III. Reduktion von Karbonsäuren und von Karbonsäureestern.

Auch in der Karboxylgruppe — $CO(OH)$ kann die CO-Gruppe elektrolytisch reduziert werden, und zwar sind auch hier zwei Vorgänge möglich:

$$-C\langle{}^{O}_{OH} + 2H \rightarrow -C{}^{H}_{\langle OH}^{-OH} \rightarrow -C\langle{}^{H}_{O} + H_2O$$

$$-C\langle{}^{O}_{OH} + 4H \rightarrow -C\langle{}^{H_2}_{OH} + H_2O.$$

Im ersteren Falle entsteht die für aldehydartige Verbindungen, im zweiten die für primäre Alkohole kennzeichnende Gruppe.

Der erste Vorgang tritt ein, soweit Reduktion bei den einfachsten gesättigten Karbonsäuren der Fettreihe stattfindet. Schon die Kohlensäure kann elektrolytisch reduziert werden [3]). Dies gelingt am besten, wenn Alkalibikarbonate vorliegen, wie sie entstehen, wenn man eine gesättigte Kaliumsulfatlösung im

[1]) J. TAFEL und W. SCHEPSS, Ber. d. D. Chem. Ges. **44**, 2148 (1911); **46**, 2564 (1913).
[2]) F. MUELLER, Dissert. Dresden 1921.
[3]) A. COEHN und ST. JAHN, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 2836 (1904); vgl. auch R. EHRENFELD, ebenda **38**, 4138 (1905); F. FISCHER und O. PRZIZA, Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 256 (1914).

Kathodenraume unter lebhaftem Zuleiten von Kohlendioxyd elektrolysiert. Besteht die Kathode aus elektrolytisch verzinktem oder amalgiertem Kupfer, oder aus präpariertem Blei, wobei natürlich (S. 630) auch die durch ein Diaphragma abzuschließende Anode aus solchem bestehen muß, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur und D_K 0,01 Amp./qcm mit fast theoretischer Stromausbeute ameisensaures Salz: $\bar{O} - C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH} + 2H \rightarrow \bar{O} - C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown O} + H_2O$. Die Stromdichte kann erheblich gesteigert werden, wenn man die Kohlensäure statt mit Atmosphärendruck unter erheblich gesteigertem Drucke zuführt[1]). Die Anreicherung an ameisensaurem Salz kann fortgesetzt werden, bis die durch Wanderung und Diffusion in den Anodenraum übergehende Menge der Formiatanionen der in der gleichen Zeit neu entstehenden gleich geworden ist. Mit einem CO_2-Druck von 50 at und D_K 0,06 Amp./qcm konnten im Höchstfall 17,6 g HCO_2K in 100 ccm mit einer Gesamtstromausbeute von 49 % erhalten werden. Bei Gegenwart freier Mineralsäure geht die Stromausbeute auf ganz kleine Beträge herab und nähert sich um so mehr dem Nullwert, je höher die $H^{\cdot}$-Konzentration ist.

Aehnlich wie das saure Anion der Kohlensäure wird Oxalsäure zu Glyoxalsäure reduziert: $HOOC - COOH + 2H \rightarrow HOC - COOH + H_2O$, und zwar in einer 10- bis 20-prozentigen Lösung in 2,5- bis 10-prozentiger Schwefelsäure und an Kathoden aus Blei, Quecksilber oder Kohle bei D_K 0,03 Amp./qcm und einer 15° nicht übersteigenden Temperatur. Die Glyoxalsäure entsteht dann bei 5° in einer Stoffausbeute von 80 bis 85 %[2]). Sie wird unter den genannten Bedingungen nur sehr langsam weiter zur Glykolsäure reduziert; steigert man aber die Temperatur auf 40 bis 50°, so verläuft dieser Vorgang

$$HOC \cdot COOH + 2H \rightarrow HOH_2C \cdot COOH$$

so schnell, daß jetzt Glyoxalsäure nicht mehr in merklicher Menge im Elektrolyten sich ansammelt, und Glykolsäure auf solche Weise an einer Bleikathode mit D_K 0,0025 bis 0,025 Amp./qcm im erwärmten Bade vorteilhaft dargestellt werden kann [3]). Dabei arbeitet man in einer 30 % H_2SO_4 oder (und zwar für die Isolierung der Glykolsäure günstiger) 20 % HCl enthaltenden Lösung; deren hohe $H^{\cdot}$-Konzentration drängt die Dissoziation der Oxalsäure so weit zurück, daß während der Elektrolyse keine allzu starken Verluste an ihr durch Ueberwandern ihrer Anionen in den Anodenraum und deren dortige Oxydation zu befürchten sind.

Neben der Glyoxalsäure bzw. Glykolsäure tritt bei der Reduktion an einer Bleikathode auch Formaldehyd in kleiner Menge auf, vielleicht dadurch, daß in geringem Maße die Glyoxalsäure zu Glyoxal:

$$HOC \cdot COOH + 2H \rightarrow HOC \cdot COH + H_2O$$

und dieses zu Formaldehyd $HOC \cdot COH + 2H \rightarrow 2HCOH$ weiter reduziert wird. Es liegt hier also als Nebenerscheinung der Fall vor, daß eine Bindung zweier C durch elektrolytische Reduktion gelöst wird. Umgekehrt kann aber eine Verknüpfung von zwei C, etwa indem das Oxydationsprodukt CO_2 der Oxalsäure durch Reduktion: $2CO_2 + 2H \rightarrow H_2C_2O_4$ in sie zurückverwandelt würde, bei diesen einfachsten Kohlenstoffverbindungen nicht verwirklicht werden[4]).

---

[1]) Der hierzu erforderliche Apparat ist der von F. Fischer und O. Priess (S. 350) zur Reduktion von Sauerstoff unter Druck angewandte.

[2]) J. Tafel und G. Friedrichs, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 3189 (1904); Kinzlbergers & Co. D. R. R. 163 842 (1903) u. 210 693 (1904).

[3]) Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 194 038 (1907) u. 204 787 (1908).

[4]) E. Baur, Z. Elektroch. **25**, 102 (1919).

Ist die Reduktion der einen CO_2H-Gruppe der Oxalsäure bis zur CH_2OH-Gruppe fortgeschritten, so hat sich bisher keine weitere Reduktion der zweiten CO_2H-Gruppe erreichen lassen: alle Bemühungen, auf diesem Wege zu dem wichtigen Glykol $HOCH_2 \cdot CH_2OH$ zu gelangen, sind bisher fehlgeschlagen. Es scheint sich hier um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zu handeln, nämlich die, daß in den einfachen aliphatischen Säuren und ihren Substitutionsprodukten, zu denen ja die Glykolsäure als Oxyessigsäure gehört, die Karboxylgruppe der Reduktion widersteht[1]).

Aromatische Monokarbonsäuren werden dagegen durch elektrolytische Reduktion an Blei- oder Quecksilberkathoden in saurer Lösung leicht in aromatische Alkohole von der Art des Benzylalkohols übergeführt; man ist so zu einer sehr allgemein anwendbaren Darstellungsweise dieser sonst nicht ohne weiteres aus ihren Karbonsäuren gewinnbaren primären Alkohole gelangt. Wendet man statt der Karbonsäuren deren Ester an, so werden im wesentlichen die entsprechenden Aether gewonnen, z. B.

$$C_6H_5COOH + 4\,H \rightarrow C_6H_5CH_2OH + H_2O$$

bzw. $$C_6H_5COOC_2H_5 + 4\,H \rightarrow C_6H_5CH_2OC_2H_5 + H_2O$$

neben wenig $$C_6H_5CH_2OH + C_2H_5OH$$

Die Reduktion[2]) führt man aus an präparierten Bleielektroden in 20- bis 30-prozentiger Schwefelsäure, die, soweit es die Löslichkeit von 10 bis 20 g der zu reduzierenden Karbonsäuren auf 100 ccm erfordert, auch Alkohol enthält; D_K 0,06 bis 0,12 Amp./qcm. Die Stromkonzentration in Amp./ccm soll gleich oder halb so groß sein wie die Stromdichte in Amp./qcm, die aufzuwendende Strommenge das 2- bis 3-fache der theoretischen. Auf solche Weise werden sowohl aus Benzoesäure, wie aus mannigfach substituierten Benzoesäuren die entsprechenden Benzylalkohole mit Stoffausbeuten von 60 bis 85 % gewonnen; ähnlich verhalten sich Naphthoesäuren. Sehr viel schwerer reduzierbar aber wird die Karboxylgruppe, sobald sie nicht mehr unmittelbar am Benzolkern sitzt, oder dieser hydriert ist. So kann z. B. Phenylessigsäure, in 70-prozentiger Schwefelsäure gelöst, bei 70° an Blei, wenn auch mit schlechter Stromausbeute, zu Phenyläthylalkohol reduziert werden[3]). Besondere Erscheinungen sind beobachtet an der *o*-Jodbenzoesäure, in der — analog ihrem sonstigen chemischen Verhalten — auch das *J* durch *H* ersetzt wird. Ferner werden Phthalsäure und Terephthalsäure nur im Kern hydriert. Bei der *o*- und *p*-Oxybenzoesäure erfolgt die Reduktion zur Benzylverbindung glatter, wenn man statt der freien Säuren ihre Ester anwendet, die auch bei anderen Säuren leicht dieser Reduktion unterliegen.

Bemerkenswert ist, daß, ebenso wie durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Borsäure aromatische Karbonsäuren zu ihrem Aldehyd reduziert werden, dies auch geschieht, wenn man sie elektrolytisch bei Gegenwart von Natriumsulfat und Borsäure an einer Quecksilberkathode reduziert; die Reduktion tritt dabei erst ein, nachdem sich das Quecksilber mit Natriumamalgam beladen hat. Salicylaldehyd und Benzaldehyd ließen sich so darstellen[4]).

Auch in aliphatischen Säuren bzw. deren Estern ist die CO_2R-Gruppe elektrolytisch reduzierbar, wenn in das Molekül ein Ketonrest eingetreten ist, und

---

[1]) Eine dem entgegenstehende Angabe des amerik. Pat. 867575, nach Electroch. and Met. Ind. 5, 505 (1907), daß Ameisensäure an Blei zu Formaldehyd und Methylalkohol reduzierbar sei, ist von E. BAUR a. a. O. widerlegt worden.

[2]) C. METTLER, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 1745 (1905); **39**, 2933 (1906); D. R. P. 166181 (1905).

[3]) C. MARIE, B. MARQUIS und BIRKENSTOCK, Chem. Z. 1920, I, 423; vgl. auch K. KLING, Z. Elektroch. **16**, 152 (Ref.).

[4]) H. WEIL, Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 4147; C. METTLER, ebenda **41**, 4148 (1908); D. R. P. 196239 (1906).

es sich dabei um β-Ketonsäureester von der Art des Acetessigesters $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ handelt. In solchem Falle können sowohl die CO-Gruppe der veresterten Karboxylgruppe, wie die des Ketonrestes reduziert werden, und zwar diese zu $>CHOH$ oder $>CH_2$, jene zu $-COH$ oder $-CH_2OR$, oder es können gleichzeitig beide Gruppen zu $>CH_2$ bzw. $-CH_3$ reduziert werden, also unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Es gelingt, letztere besonders interessante Reduktion bei erhöhter Temperatur und bei sehr hoher Stromdichte und Stromkonzentration (bis 75 Ampere auf 100 qcm und 150 ccm) zum vorherrschenden Vorgange zu machen. Man arbeitet mit einem hohlen, von Kühlwasser durchflossenen Bleizylinder als Kathode in einer Tonzelle und hält die Temperatur auf 55 bis 60°. Bei so außerordentlich großer Stromkonzentration, wie sie hier erforderlich ist, um eine Verseifung des Esters auch durch die in nur mäßiger Konzentration (2-normal) angewandte alkoholische Schwefelsäure zu verhindern, wird die Säure im Kathodenraum durch die $H^{\cdot}$-Entladung und das Auswandern der $HSO_4{}'$ so schnell verdünnt, daß ein häufiger Zusatz frischer Säure nicht zu entbehren ist. Die entstandenen Kohlenwasserstoffe werden, wenn sie rein aliphatischer Natur sind, von dem freiwerdenden Wasserstoff vollkommen weggeführt und durch Auffangen und geeignete Kühlung dieser Gase gesammelt; benzylierte Kohlenwasserstoffe, welche höher sieden, werden der erhaltenen Flüssigkeit nach Wasserzusatz durch Aether entzogen. So wurde z. B. aus Acetessigester Butan $CH_3CH_2\,CH_2CH_3$, aus Propylacetessigester $CH_3COCH(CH_2CH_2CH_3)COOC_2H_5$, Methylheptan $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2\,CH_2CH_3$ usf. dargestellt in einer günstigenfalls 50 bis 60% betragenden Stoffausbeute[1]).

IV. Reduktion von Harnsäureabkömmlingen, Säureamiden und -imiden.

Die große Bedeutung der elektrolytischen Arbeitsweisen an Kathoden mit hoher Ueberspannung für die Reduktion der CO-Gruppe ist zuerst bei den Untersuchungen von J. Tafel und seinen Mitarbeitern über die elektrolytische Reduktion der Harnsäure und mancher ihrer Abkömmlinge hervorgetreten. Hierbei werden die zu reduzierenden Körper in oft recht starker, wässeriger Schwefelsäure gelöst. Für die zu wählende Konzentration der Schwefelsäure ist dabei maßgebend, daß sie genügend hoch sein muß, um eine möglichst große Konzentration des zu reduzierenden Körpers zu erlauben, andererseits nicht allzu hoch sein darf, um das Ausgangsmaterial nicht durch Zersetzung durch zu starke Schwefelsäure zu gefährden.

Die Harnsäure, deren Reduktion auf rein chemischem Wege bisher nicht gelang, geht, in 75-prozentiger Schwefelsäure gelöst und bei einer 12° nicht übersteigenden Temperatur möglichst rasch reduziert, fast ausschließlich über in Puron[2]):

$$\begin{array}{l} NH - CO \\ \;|\qquad\quad | \\ CO\quad C - NH\diagdown \\ \;|\qquad\quad \| \qquad\quad >CO \\ NH - C - NH\diagup \end{array} + 6H \rightarrow \begin{array}{l} NH - CH_2 \\ \;|\qquad\quad | \\ CO\quad CH - NH\diagdown \\ \;|\qquad\quad | \qquad\qquad >CO \\ NH - CH - NH\diagup \end{array} + H_2O.$$

Beschränkt auf die Ueberführung einer CO- in eine CH_2-Gruppe bleibt die elektrolytische Reduktion des der Harnsäure nahestehenden Xanthins und seiner

[1]) J. Tafel und H. Hahl, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 3312 (1907); J. Tafel und W. Juergens, ebenda **42**, 2548 (1909). — Ueber Reduktion der Lävulinsäure als einer γ-Ketonsäure, in der nur das Keton-CO reduziert wird, s. J. Tafel und B. Emmert, Z. Elektroch. **17**, 569 (1911).

[2]) J. Tafel, Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 258 u. 279 (1901); vgl. auch ebenda **34**, 1181 (1901) u. **40**, 3743 (1907).

Methylabkömmlinge, wie des Kaffeins oder Theobromins; es entstehen also hier als einheitliche Reduktionsprodukte Desoxyverbindungen, welche in Stoffausbeuten von etwa 70 % an reinem Produkt erhalten werden[1]; z. B.:

$$\begin{matrix} HN - CO \\ | \quad | \\ CO \quad C - HN \\ | \quad \| \quad \rangle CH \\ HN - C - N \end{matrix} + 4H \rightarrow \begin{matrix} HN - CH_2 \\ | \quad | \\ CO \quad C - NH \\ | \quad \| \quad \rangle CH \\ HN - C - N \end{matrix} + H_2O$$

Xanthin — Desoxyxanthin

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot N - CO \\ | \quad | \\ CO \quad C - NCH_3 \\ | \quad \| \quad \rangle CH \\ CH_3 \cdot N - C - N \end{matrix} + 4H \rightarrow \begin{matrix} CH_3N - CH_2 \\ | \quad | \\ CO \quad C - NCH_3 \\ | \quad \| \quad \rangle CH \\ CH_3N - C - N \end{matrix} + H_2O$$

Kaffein — Desoxykaffein

Namentlich die Reduktion des Kaffeins, des Theobromins und anderer methylierter Xanthine geht recht leicht mit befriedigender Stromausbeute vonstatten, wenn man die Lösung dieser Körper in 50-prozentiger Schwefelsäure mit 0,02 bis 0,12 Amp./qcm bei etwa 18° mit einem Stromüberschuß von etwa 20 % der theoretischen Strommenge reduziert.

Oxydationsprodukte der Harnsäure, wie Parabansäure, Alloxan und andere zyklische Ureïde[2], werden ebenfalls ziemlich leicht elektrolytisch reduziert, wenn sie in 60- bis 70-prozentiger Schwefelsäure gelöst sind. Diese Körper enthalten stets zwei entweder unmittelbar miteinander verbundene oder nur durch ein mittelständiges C-Atom getrennte CO-Gruppen. Es entstehen bei der Reduktion gewöhnlich mehrere Produkte, je nachdem nur eine oder beide CO-Gruppen reduziert werden. So gibt z. B. die Barbitursäure gleichzeitig bei gewöhnlicher Temperatur:

$$\begin{matrix} NH - CO \\ | \qquad | \\ CO \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ NH - CO \end{matrix} \begin{matrix} + 4H \rightarrow CO\begin{matrix} \diagup NH - CH_2 \diagdown \\ \diagdown NH - CO \diagup \end{matrix} CO_2 \text{ Hydrouracil} \\ \text{oder} \\ + 8H \rightarrow CO\begin{matrix} \diagup NH - CH_2 \diagdown \\ \diagdown NH - CH_2 \diagup \end{matrix} CH_2 \text{ Trimethylenharnstoff.} \end{matrix}$$

Bei niederer Temperatur wird die Entstehung des ersteren, bei höherer die des letzteren Körpers begünstigt.

In ganz ähnlicher Weise werden auch Säureïmide[3], welche in Schwefelsäure gelöst sind, elektrolytisch an Bleikathoden reduziert, jedoch wird hier gewöhnlich nur 1 CO in CH_2 verwandelt; so geht z. B. in 50-prozentiger Schwefelsäure Succinimid in Pyrrolidon über:

$$\begin{matrix} CH_2 - CO \diagdown \\ | \qquad\qquad NH \\ CH_2 - CO \diagup \end{matrix} + 4H \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad NH \\ CH_2 - CO \diagup \end{matrix} + H_2O,$$

und nur ganz untergeordnete Mengen von Pyrrolidin entstehen daneben.

[1] J. Tafel, Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 75, 3194 (1899); J. Tafel und A. Weinschenk, ebenda **33**, 3369 (1900); J. Tafel und B. Ach, ebenda **34**, 1165 u. 1170 (1901); J. Tafel und J. Dodt, ebenda **40**, 3752 (1907); D. R. P. 108557 (1898).

[2] J. Tafel und M. Weinschenk, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 3883 (1900); J. Tafel und L. Reindl, ebenda **34**, 3286 (1901); J. Tafel und H. B. Thompson, ebenda **40**, 4489 (1907).

[3] J. Tafel und M. Stern, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 2224 (1900); J. Tafel und K. Eckstein, ebenda **34**, 3274 (1901).

Ferner lassen sich durch dieses Reduktionsverfahren, freilich mit nur geringer Strom- und Materialausbeute, Amide zu den entsprechenden Aminen reduzieren[1]):

$$\underset{\text{Acetamid}}{CH_3CONH_2} + 4H \rightarrow \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3CH_2NH_2} + H_2O$$

Endlich werden auch Oxime und Hydrazone in 50-prozentiger Schwefelsäure mit befriedigender Strom- und Materialausbeute an Bleikathoden zu Aminen reduziert[2]):

$$(R)(R_1)C=NOH + 4H \rightarrow (R)(R_1)CHNH_2 + {}_2O;$$
$$(R)(R_1)C=N \cdot NHC_6H_5 + 4H \rightarrow (R)(R_1)CHNH_2 + C_6H_5NH_2.$$

Dioxime von β-Diketonen gehen in Diamine, ein Teil von ihnen aber auch leicht infolge weniger weitgehender Reduktion in Pyrazolidine über[3]) z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3C \cdot CH_2 \cdot CCH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ NOH \qquad NOH \end{matrix} + 8H \rightarrow \begin{matrix} CH_3CH \cdot CH_2 \cdot CHCH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ NH_2 \qquad NH_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3C \cdot CH_2 \cdot CCH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ NOH \qquad NOH \end{matrix} + 6H \rightarrow \begin{matrix} CH_3CH \cdot CH_2 \cdot CHCH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ NH \text{———} NH \end{matrix} + 2H_2O.$$

Namentlich die elektrolytische Reduktion der Oxime hat sich als ein sehr allgemein anwendbares, wertvolles Verfahren erwiesen. Es kann danach z. B. aus Acetoxim $(CH_3)_2CNOH$, das zu 20 % in 50-prozentiger Schwefelsäure gelöst ist, mit 0,15 Amp./qcm und der Stromkonzentration 150 Ampere auf 1 Liter bei 10 bis 20° Isopropylamin $(CH_3)_2CHNH_2$ mit 66 % Materialausbeute hergestellt werden[4]).

g) Hydrierung ungesättigter Verbindungen.

Die Anlagerung des Wasserstoffs an eine Kohlenstoffdoppelbindung

$$-CH=CH- + 2H \rightarrow -CH_2-CH_2-$$

kann wie durch rein chemische Reduktionsmittel auch mittels elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoffs geschehen. Im allgemeinen ist auch hierzu Wasserstoff von stark kathodischem Potential erwünscht; enthält z. B. das Molekül neben einer Aethylenbindung auch eine aromatische Nitrogruppe, wie etwa in den *m*- oder *p*-Nitrozimtsäuren, so wird an Platinkathoden fast nur diese angegriffen, und in alkalischer Lösung entstehen hauptsächlich Azoxyzimtsäuren[5]).

An sich ist für solche Hydrierungen ein Wasserstoff von besonders hohem Potential, zumindest nicht immer, erforderlich. Auch an mit Nickelschwamm überzogenen oder an platinierten Kathoden läßt sich manchmal eine Hydrierung von Olefinbindungen elektrolytisch erreichen. Gleiches gilt auch für die rein chemische Hydrierung; denn diese läßt sich in sehr vielen Fällen schon durch gasförmigen Wasserstoff durchführen, wenn man Platin- oder Palladiummohr oder feinverteiltes Nickel als Katalysator benutzt. Dabei hat sich aber heraus-

---

[1]) Th. B. Baillie und J. Tafel, Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 68 (1899); s. auch die elektrolytische Reduktion von Strychnin, Brucin usf.; J. Tafel, Lieb. Ann. **301**, 291 (1898); **304**, 24 (1898); J. Tafel und R. Naumann, Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 3291 (1901).

[2]) J. Tafel und E. Pfeffermann, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 1510 (1902).

[3]) J. Tafel und E. Pfeffermann, Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 219 (1903).

[4]) C. Marie, Compt. rend. **140**, 1248 (1905).

[5]) C. Marie, Compt. rend. **136**, 1331 (1903); Z. Elektroch. **9**, 633 (1903); vgl. auch ebenda K. Elbs. — Ueber die Reduktion ungesättigter Aldehyde oder Ketone, bei denen sowohl eine Hydrierung von Aethylenbindungen als auch die Reduktion der *CO*-Gruppe stattfindet, vgl. G. H. Law, Jour. Chem. Soc. **101**, 1016 u. 1544 (1912); sowie B. Emmert und A. Herterich, Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 661 (1912).

gestellt[1]), daß diese Metalle in ganz reinem Zustande diese Wirkung nicht auszuüben vermögen, sondern dazu notwendig gewisse, beim Nickel äußerst kleine, Sauerstoffbeladungen besitzen müssen. Ob oder wie weit in diesen Fällen auch der an solchen Metallen elektrolytisch entwickelte Wasserstoff unwirksam ist, und die für die Geschwindigkeit der durch gasförmigen Wasserstoff veranlaßten Hydrierungen maßgebende Gegenwart von Primäroxyden hier durch die Steigerung der Reduktionskraft des Wasserstoffs ersetzt werden muß, ist noch nicht festgestellt; für die Theorie der elektrolytischen Reduktion wie der durch Wasserstoffgas wäre die Beantwortung dieser Frage von Wichtigkeit. Denn dort, wo bekanntermaßen gasförmiger Wasserstoff an platiniertem Platin dauernd — ohne das Erfordernis zeitweiser Belebung der Platinierung durch Sauerstoffzufuhr — reduzierend wirkt, z. B. auf Ferrilösungen oder auf Nitrobenzol (S. 577), kann durch diese Oxydationsmittel ja in dem Platinmohr fortwährend eine gewisse Sauerstoffbeladung aufrechterhalten werden, während die hydrierbaren Stoffe mit Olefinbindung dies nicht können.

Die Fälle, in denen die elektrolytische Reduktion zur Hydrierung von Aethylenbindungen erfolgreich angewandt wurde, sind bisher nicht zahlreich. Sehr glatt verläuft an Quecksilberkathoden die Reduktion einer schwach alkalischen, heißen Lösung von Zimtsäure zu Phenylpropionsäure bei D_K 0,04 bis 0,06 Amp./qcm. Beide Säuren sind anodisch so schwer oxydierbar, daß man unbedenklich die Reduktion ohne Diaphragma ausführen kann. An Quecksilberkathoden lassen sich auch Fumarsäure und Akonitsäure in die gesättigten Säuren überführen[2]).

Ein wichtiges Problem ist die Ueberführung der ungesättigten flüssigen Oelsäure in die gesättigte, feste und darum weit wertvollere Stearinsäure. Hier liegt ein Fall vor, in dem die Hydrierung durch Wasserstoffgas mit ganz sauerstofffreiem kolloiden Palladium nicht gelingt, wohl aber durch elektrolytischen Wasserstoff an Kathoden aus Nickel oder an platinierten Kathoden. In ersterem Falle, zumal an Kathoden, die mit Nickelschwamm überzogen sind, gelingt dies freilich in schwach mit H_2SO_4 oder HCl angesauerter alkoholischer Lösung nur bei kleiner Stromdichte und mit schlechter Stromausbeute[3]), an platiniertem Platin aber ist der Vorgang mit guter Stromausbeute möglich[4]). Diese Bedingungen lehren, daß eine technische Verwertung der Elektrolyse auf diesem Gebiete kaum in Frage kommt, zumal das rein chemische Verfahren durch Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff an Nickel als Katalysator bereits in wirtschaftlich günstiger Weise zum Ziele geführt hat und in großem Maßstabe betrieben wird, wobei die Elektrolyse mittelbar herangezogen werden kann zur Lieferung des Wasserstoffgases.

Aromatische Säuren, welche, wie wir oben schon erfuhren, in saurer Lösung an Bleielektroden zu primären Alkoholen reduziert werden, gehen in alkalischer Lösung unter sonst gleichen Bedingungen in Hydrobenzoesäuren über, ähnlich wie durch rein chemische Reduktion in alkalischer Lösung. Näher ist die elektrolytische Durchführung dieses Vorganges noch nicht erforscht.

Ein sehr bequemes Verfahren bietet die Elektrolyse für die Hydrierung des Pyridins zu Piperidin:

$$\begin{array}{c} CH \\ HC \quad CH \\ HC \quad CH \\ N \end{array} + 6H \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ NH \end{array}.$$

[1]) R. Willstaetter und D. Jaquet, Ber. d. D. Chem. Ges. **51**, 767 (1918); R. Willstaetter und E. Waldschmidt-Leitz, ebenda **54**, 113 (1921).

[2]) J. Petersen, Z. Elektroch. **11**, 549 (1905); C. F. Boehringer & Soehne, D. R. P. 189332 (1906).

[3]) J. Petersen und C. F. Boehringer & Soehne, D. R. P. 187788 (1906).

[4]) C. Mettler, Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 2934 (1907).

welche an einer Bleikathode in einer Lösung von 1 Teil Pyridin in 10 Teilen 10-prozentiger Schwefelsäure bei einer Stromdichte von 0,12 Amp./qcm mit guter Anfangsstromausbeute erfolgt und zu fast quantitativer Materialausbeute führt[1].

Aehnlich leicht verläuft die Hydrierung des α-Methylpyridins, des Pikolins, zum Pipekolin. Als Nebenprodukte bei diesen Vorgängen entstehen α, α- und γ, γ-Dipiperidyle[2]:

$$2\begin{array}{c} CH \\ HC\diagup\diagdown CH \\ HC\diagdown\diagup CH \\ N \end{array} + 10H \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C\diagup^{\gamma}\diagdown CH_2 \\ H_2C\diagdown^{\alpha}\diagup CH \\ NH \end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C\diagup\diagdown CH_2 \\ HC^{\alpha}\diagdown\diagup CH_2 \\ NH \end{array}.$$

Der Vorgang ist ein Analogon der Bildung der Pinakone bei der Reduktion der Ketone. Ein gleicher Zusammentritt zweier Pyridinkerne (bzw. Chinolinkerne) erfolgt bei der elektrolytischen Reduktion quaternärer Pyridiniumsalze[3]; z. B. aus Benzylpyridiniumchlorid entsteht Dibenzyldihydrodipyridyl:

$$2\begin{array}{c} CH \\ HC\diagup\diagdown CH \\ HC\diagdown\diagup CH \\ N \\ \diagup\quad\diagdown \\ C_6H_5CH_2\quad Cl \end{array} + 2H \rightarrow \begin{array}{c} CH \\ HC\diagup\diagdown HC \\ HC\diagdown\diagup HC \\ N \\ | \\ CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{array}{c} CH \\ CH\diagup\diagdown CH \\ CH\diagdown\diagup CH \\ N \\ | \\ CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}.$$

Nach dieser Formulierung bestände der Vorgang im Uebergange des Stickstoffs eines quaternären Ammoniumsalzes in den eines tertiären Amins. Dieser Vorgang tritt allgemein an der Kathode auf bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung von Aniliniumsalzen, nicht aber von den dabei ganz beständigen rein aliphatischen Ammoniumsalzen: $C_6H_5N(CH_3)_3^{\cdot} + H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow C_6H_6 + N(CH_3)_3$[4]. Bei allen diesen Vorgängen werden die benutzten Bleikathoden stark aufgerauht und mit Bleischwamm bedeckt, gleich als bildeten sich vorübergehend Bleilegierungen der entladenen stickstoffhaltigen Kationen.

Wie bei der Hydrierung des Pyridins kann in der Gruppe $- CH = N -$ die Doppelbindung auch anderwärts hydriert werden, z. B. in dem aus Benzaldehyd und Anilin entstehenden Benzylidenanilin, welches in alkalischer Lösung sehr glatt an Blei zum Benzylanilin reduziert wird[5]:

$$C_6H_5CH = NC_6H_5 + 2H \rightarrow C_6H_5CH_2 \cdot NHC_6H_5.$$

h) Reduktion organischer Chlorverbindungen.

Eine zurzeit noch beschränkte, aber vielleicht für die Zukunft wichtige Anwendung findet die elektrolytische Reduktion bei der Umwandlung organischer

[1] F. B. AHRENS, Z. Elektroch. **2**, 577 (1895); vgl. auch: Derselbe, Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 533 (1897) u. **31**, 2272 (1898) und E. MERCK, D. R. P. 90308 (1896), 104664 (1898); sowie J. TAFEL, Z. phys. Ch. **34**, 220 (1900).

[2] B. EMMERT, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 1716 (1913).

[3] B. EMMERT, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 1997 (1909).

[4] B. EMMERT, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 1507 (1909).

[5] K. BRAND, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 3460 (1909); G. H. LAW, Jour. Chem. Soc. **101**, 154 (1912). Hierher gehören auch die recht verwickelten Erscheinungen, die bei der elektrolytischen Reduktion der aus Form- oder Acetaldehyd und Ammoniak entstehenden Kondensationsprodukte an Bleielektroden in saurer Lösung sich abspielen und zu Mono-, Di- und Trialkylaminen führen; P. KNUDSEN, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 3994 (1909); C. F. BOEHRINGER & SOEHNE, D. R. P. 143197 (1904); 175071 (1906).

Chlorverbindungen in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Der dabei sich abspielende Vorgang ist der folgende:

$$-CH_2Cl + 2H \rightarrow -CH_3 + HCl.$$

Die übergroße Menge Chlor, welche die Elektrolyse der Alkalichloride liefert, hat ein lebhaftes Bestreben zur Auffindung neuer Verwendungsarten des Chlors hervorgerufen. Ein beträchtlicher Erfolg in dieser Richtung ist es, daß man billige Wege zur Gewinnung der Chlorsubstitutionsprodukte der einfachen Kohlenwasserstoffe ermittelt und in diesen sehr mannigfach anwendbare, wertvolle Lösungsmittel z. B. für Fette, Schwefel, Parfüms usf. gefunden hat. Sehr leicht zugänglich ist das Tetrachloräthan $CHCl_2 \cdot CHCl_2$, welches man durch Einwirkung von Chlor auf Acetylen in der Weise herstellt, daß man beide Gase in fertiges Tetrachlorid einleitet, welches kleine Mengen Antimonpentachlorid enthält als Katalysator für den Vorgang $C_2H_2 + 2Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_4$. Das erhaltene Produkt hat einen verhältnismäßig hohen Siedepunkt (147°); für viele Verwendungsarten, z. B. als Fleckenwasser, ist aber eine möglichst hohe Flüchtigkeit des Lösungsmittels erwünscht, und diese nimmt zu, wenn die Zahl der Chloratome im Molekül kleiner wird. Man kann nun in wässeriger Suspension Tetrachloräthan sehr leicht durch Reduktion mit Zinkstaub zu dem bei 55° siedenden Dichloräthylen reduzieren: $Cl_2HC - CHCl_2 + Zn \rightarrow ClHC = CHCl + ZnCl_2$. Die in dem Erfordernis, hierbei den teuren Zinkstaub anzuwenden, und in der ungenügenden Verwertbarkeit der entstehenden Chlorzinklösungen liegenden Bedenken gegen diese Arbeitsweise lassen sich beseitigen durch Anwendung der Elektrolyse. Verteilt man nämlich Tetrachloräthan in einer etwa 100° heißen, z. B. 10-prozentigen Zinkchloridlösung im Kathodenraum, von dem ein ebenfalls mit Chlorzinklösung gefüllter Anodenraum durch ein Diaphragma abgetrennt ist, so wird dort bei hinreichender Stromdichte Zink auf der Kathode in feiner Verteilung abgeschieden, hier Chlor entwickelt. Das niedergeschlagene Zink aber tritt alsbald mit dem Tetrachloräthan in Wechselwirkung und kehrt in den Elektrolyten zurück, während das entstandene Dichloräthylen aus dem heißen Elektrolyten abdestilliert und in gekühlter Vorlage aufgefangen werden kann. Auf solche Weise werden also aus $C_2H_2Cl_4$ als Reaktionsprodukte $C_2H_2Cl_2$ und Cl_2 voneinander getrennt und ohne Verbrauch von Zink gewonnen. Bei einer kathodischen Stromdichte von 0,2 Amp./qcm läßt sich der Vorgang bei etwa 97° mit einer Stromausbeute von 80% und einer Badspannung von weniger als 6 Volt im großen erfolgreich durchführen, ohne daß merkliche Mengen von Nebenprodukten entstehen [1].

Bemerkenswert ist, daß eine Substanz wie das Trichlordiphenyläthan $Cl_3C - CH(C_6H_5)_2$, welche bei Behandlung mit Zinkstaub alles Chlor abgibt, bei der elektrolytischen Reduktion an Bleielektroden in der Kälte oder an Kupferelektroden auch in der Wärme in alkoholisch-salzsaurer Lösung nur ein Chloratom durch Wasserstoff ersetzen läßt, die Reduktion also beim Dichlordiphenyläthan $Cl_2HC - CH(C_6H_5)_2$ haltmacht [2].

---

[1] P. Askenasy und C. Vogelsohn, Z. Elektroch. **15**, 773 (1909).

[2] K. Brand, Z. Elektroch. **16**, 669 (1910); Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 2935 (1913). — Ueber die elektrolytische Reduktion von Sulfonsäurechloriden an Bleikathoden zu Merkaptanen siehe F. Fichter und W. Bernoulli, Z. Elektroch. **13**, 310 (1907) u. Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 4308 (1909).

Kapitel 14.

Spezielle Elektrochemie der Halogene.

A. Allgemeine Theorie der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Halogenverbindungen.

1. Das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen.

Der Uebergang der freien Halogene Chlor, Brom und Jod in ihre Ionen gestattet, wie wir früher gesehen haben, mit großer Sicherheit den bei diesen Vorgängen eintretenden Verlust an freier chemischer Energie mit Hilfe des entsprechenden Potentialunterschiedes zu messen. Wir haben damit eine sichere Grundlage, von der auch die theoretische Behandlung der elektrolytischen Abscheidung der freien Halogene aus ihren Ionen auszugehen hat.

Das Potential eines Halogens X ergab sich (S. 198) zu

$$(\alpha) \qquad + \varepsilon_h = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k\, c_{X_2}}{(c_{X'})^2}.$$

Die für die einzelnen Halogene bei 25° und in mit freiem Halogen gesättigter Lösung ermittelten Zahlenwerte seien hier noch einmal angeführt:

$$\begin{array}{lll} Cl_2/n\text{-}HCl & +\,1{,}366 \text{ Volt}; & \frac{RT}{2F}\ln k = +\,1{,}39 \text{ Volt}. \\ Br_2/n\text{-}KBr & +\,1{,}121 \text{ Volt}; & \qquad\quad\; = +\,1{,}066 \text{ Volt}. \\ J_2/n\text{-}KJ & +\,0{,}566 \text{ Volt}; & \qquad\quad\; = +\,0{,}631 \text{ Volt}. \end{array}$$

Das Eigenpotential des den Halogenen nahestehenden Fluors ist nur zu schätzen; anscheinend liegt es 0,5 Volt positiver als das Chlorpotential[1]). Im folgenden sei als „Halogenpotential" einer Halogenidlösung kurzweg stets das ihrer Sättigung mit dem freien Halogen entsprechende Potential bezeichnet.

Sobald nun eine unangreifbare Elektrode, welche in eine die Ionen X' eines Halogens, sowie eine gewisse Menge des freien Halogens enthaltende Lösung taucht, über das Eigenpotential der Lösung hinaus anodisch polarisiert wird, kann Stromdurchgang dadurch erfolgen, daß der Vorgang

$$2\,X' + 2\oplus \rightarrow X_2 \qquad (1)$$

durch Verminderung von $c_{X'}$ und Vergrößerung von c_{X_2} die Verschiebung des elektrischen Gleichgewichts an der Elektrode wieder zu beseitigen strebt. Der Beginn der elektrolytischen Abscheidung eines Halogens wird also ebenso von $c_{X'}$ wie auch von c_{X_2} bestimmt.

Die Halogene sind in Wasser nicht unerheblich löslich, die Beträge von c_{X_2} also erheblich veränderlich und im Zustande der Sättigung beträchtlich, und zwar löst bei 25° 1 l Wasser

0,0904	Mol Cl_2	=	6,411 g Chlor,
0,2125	Mol Br_2	=	33,979 g Brom,
0,001341	Mol J_2	=	0,340 g Jod[2]).

[1]) R. Abegg und Cl. Immerwahr, Z. phys. Ch. **32**, 142 (1900).

[2]) Betreffend Aenderung der Löslichkeit der Halogene in Wasser bei wechselnder Temperatur siehe Abegg sches Handb. d. anorgan. Ch. **4** (II), **103**, **240**, 365.

Löst man stark elektrolytisch dissoziierte Molekeln, wie es die Halogenwasserstoffsäuren oder die Alkalihalogenide sind, in Wasser auf, so vermindert sich dessen Lösungsvermögen für nicht elektrolytisch dissoziierte Stoffe, und zwar nach dem Gesetze[1]: $y = \alpha\, e^{-kx}$, wo y die Löslichkeit in der wässerigen Lösung von der Konzentration x, α diejenige in reinem Wasser, e die Basis der natürlichen Logarithmen und k eine Konstante ist. Der Wert $\frac{y}{\alpha}$ beträgt für $^1/_1$-normale Alkalihalogenidlösungen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,8[2]).

Zu dieser die Löslichkeit der Halogene vermindernden physikalischen Wirksamkeit der Halogenide kommt aber noch eine löslichkeitssteigernde, chemische Wirkung von diesen. Die Halogenionen haben nämlich die Fähigkeit, freie Halogene zu binden und damit in die Gleichgewichte

$$X' + X_2 \rightleftarrows X_3'; \qquad X_3' + X_2 \rightleftarrows X_5' \text{ usf.} \tag{2}$$

zu treten. Die Neigung hierzu ist beim Chlor so gering, daß sie höchstens in sehr konzentrierten Cl'-Lösungen ein wenig hervortritt[3]), beim Brom und Jod aber so stark, daß diese Halogene bei 25° z. B. von je 1 l ihrer $^1/_1$-normalen Kaliumhalogenidlösungen in folgenden Mengen aufgenommen werden:

n-KBr löst 1,354 Mol = 216,5 g Brom[4])
n-KJ löst 0,055 Mol = 14,025 g Jod[5]),

d. h. an Jod löst sich 41 mal soviel als in reinem Wasser, an Brom 6,4 mal soviel (und zwar, wie man sieht, mehr als nötig wäre, um alles KBr in KBr_3 zu verwandeln; das in reinem Wasser so leicht lösliche Brom gibt also auch reichlich KBr_5). Vom Brom zum Chlor wird offenbar eine weitere Abnahme der Löslichkeitssteigerung eintreten: hier überwiegt stets die Löslichkeitsverminderung durch die gelösten Halogenide; es löst sich mit steigender Konzentration der Chloridlösung immer weniger.

Für das Potential der Halogene sind nun nur diejenigen Anteile von ihnen bestimmend, welche im freien Zustande vorhanden sind, welche also mit X_3' usf. sich im Gleichgewicht befinden.

Polarisiert man eine in eine Halogenidlösung von der Konzentration $c_{1X'}$ tauchende, für freie Halogene unangreifbare Elektrode anodisch auf ein Potential $+\varepsilon_1$, welches noch etwas weniger positiv als das Halogenpotential ist, so kann Stromdurchgang und elektrolytische Halogenabscheidung stattfinden, so lange als die Konzentration des freien Halogens c_{X_2} an der Anode noch kleiner ist als der Gleichung

$$+\varepsilon_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k c_{X_2}}{(c_{1X'})^2}$$

entspricht. Die Strommenge, welche bei gegebener Entfernung von ε_1 vom Halogenpotential in ein bestimmtes Volumen einer z. B. $^1/_1$-n-Halogenidlösung eintreten kann, bis c_{X_2} erreicht ist, ist eine um so größere, je mehr von dem anodisch frei gemachten Halogen vom Elektrolyten immer wieder gebunden wird, sie ist also bei Brom und Jod viel größer als bei Chlor. Wird auf irgend eine

---

[1]) J. Setschenow, Z. phys. Ch. **4**, 117 (1889).

[2]) P. Steiner, Ann. Phys. [3] **52**, 275 (1894); V. Gordon, Z. phys. Ch. **18**, 1 (1896); W. Roth, ebenda **24**, 114 (1897); L. Braun, ebenda **33**, 721 (1900); W. H. Mac Lauchlan, ebenda **44**, 600 (1903); W. Knopp, ebenda **48**, 97 (1904).

[3]) M. Berthelot, Compt. rend. **91**, 191. E. Oliveri-Mandalà, Gazz. Chim. **50**, II, 89 (1920). Vgl. auch A. Jakowkin, Z. phys. Ch. **29**, 635 (1899).

[4]) F. Boericke, Z. Elektroch. **11**, 61 (1905). Betreffend Löslichkeit von Br_2 in $NaBr$ siehe Jour. Am. Chem. Soc. **34**, 14 (1912).

[5]) A. Noyes und J. Seidensticker, Z. phys. Ch. **27**, 357 (1898).

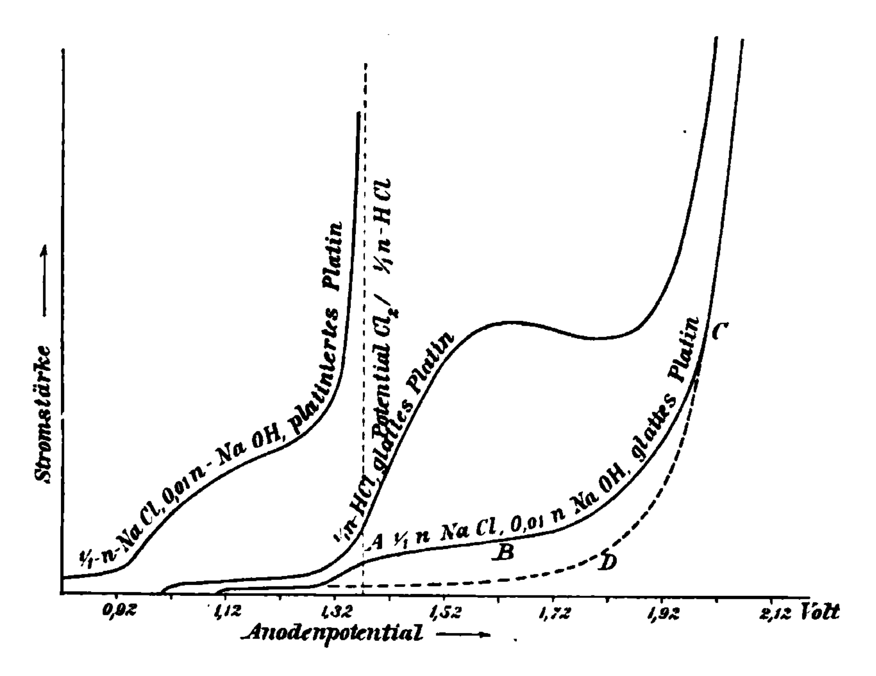
Weise das frei gemachte Halogen im Elektrolyten immer wieder entfernt, so daß an der Anode eine konstante Konzentration des freien Halogens herrscht, so wird bei gegebener Entfernung von ε_1 vom Halogenpotential die eine Elektrode durchfließende Stromstärke um so größer sein, der Strom in der Zeiteinheit um so mehr Halogen abscheiden müssen, je weniger davon der Elektrolyt in freier Gestalt an der Elektrode bestehen läßt. Es wird also in dem gedachten Falle Br' und J' durch Bildung von Br_3' bzw. J_3' auf die Abscheidung von Brom und Jod depolarisierend wirken, während Cl' eine solche Wirkung nicht merklich betätigt. Deshalb wird z. B. schon unterhalb des Brompotentials eine beträchtliche Stromstärke durch eine in eine Bromidlösung tauchende Anode hindurchgehen, während die Elektrolyse einer Chloridlösung unterhalb des Chlorpotentials nur mit viel kleinerer Stromstärke möglich ist. Da ferner im Gleichgewicht $X' + X_2 \rightleftarrows X_3'$ nach dem Massenwirkungsgesetz $\frac{c_{X_3'}}{c_{X'}} = K \cdot c_{X_2}$ ist, d. h. zur Erzeugung einer bestimmten Konzentration des freien Halogens c_{X_2} an der Anode ein um so höherer Wert von $c_{X_3'}$, also eine um so reichlichere Halogenabscheidung erforderlich ist, je größer $c_{X'}$ ist, so folgt, daß mit steigender Konzentration einer Bromid- oder Jodidlösung ihre depolarisierende Wirkung auf die Brom- oder Jodabscheidung zunehmen muß. Die hier gemachte Voraussetzung, daß das von der Anode in den Elektrolyten gelangende Halogen immer wieder beseitigt wird, ist, wie wir noch sehen werden, praktisch erfüllt bei der Elektrolyse neutraler Alkalihalogenidlösungen ohne Diaphragma, und die obigen theoretischen Forderungen haben hierbei schon vielfache Bestätigungen erfahren.

Ist unter solchen Umständen, z. B. bei der Elektrolyse einer neutralen Bromkaliumlösung, der Stromdurchgang schon beträchtlich, wenn das Anodenpotential noch unter dem Halogenpotential liegt, so bringt eine Steigerung der anodischen Stromdichte ein Anwachsen des Anodenpotentials hervor, und dieses übersteigt schließlich das Halogenpotential, ohne daß dieser Punkt in der Stromspannungskurve ein irgendwie ausgezeichneter wäre, da weder ein neuer Vorgang beginnt, noch ein bisheriger in stark gesteigertem Umfange einsetzt.

Wird dagegen das freie Halogen bei einem konstanten und etwas unter dem Halogenpotential gehaltenen Anodenpotential im Elektrolyten nicht fortwährend in dem Maße beseitigt, wie es entsteht, so erlangt es schließlich unter immer weiter verminderter Stromstärke die dem Anodenpotential entsprechende Konzentration im ganzen Elektrolyten. Besteht nun keine Möglichkeit für das Halogen, aus der Lösung zu verschwinden, so hört jetzt aller Stromdurchgang auf. Ein solcher könnte nur dann und so weit stattfinden, als irgendein physikalischer oder chemischer Vorgang die Konzentration des freien Halogens wieder verminderte. Gibt man aber dem Anodenpotential einen bestimmten Wert über dem Halogenpotential, so wird, solange die Verminderung der Halogenionen durch die Elektrolyse noch keine beträchtliche ist, der Stromdurchgang mit unveränderter Stärke erfolgen, da alles nach der Sättigung des Elektrolyten noch weiter abgeschiedene Halogen diesen von selbst verlassen muß, sei es, daß es wie das Chlor in die Atmosphäre entweicht, sei es, daß es wie das Jod aus der Lösung sich niederschlägt. Im Falle, daß der Strom dauernd die Menge des freien Halogens vermehrt, bezeichnet also das Halogenpotential, ähnlich wie das Metallpotential bei der elektrolytischen Metallabscheidung, dasjenige Anodenpotential, welches überschritten werden muß, damit d a u e r n d e r Stromdurchgang erfolgen kann. Es bezeichnet aber hier, wegen der Veränderlichkeit von c_{X_2}, wie man sieht, nicht etwa ein Anodenpotential, bei welchem die Halogenabscheidung eben erst möglich würde.

Alle diese Ueberlegungen gründen sich auf die Voraussetzung, daß die elektrolytische Abscheidung der Halogene ungehindert eintreten kann, sobald das zu ihrer Durchführung erforderliche Potential der Elektrode erteilt ist.

Die verhältnismäßig geringe Polarisierbarkeit solcher Elektroden, an denen freie Halogene elektromotorisch tätig sind (vgl. S. 199 u. 236), könnte eine solche Voraussetzung als berechtigt erscheinen lassen. In der Tat ist die elektrolytische Abscheidung der Halogene in reversibeler Weise möglich; die oben schon (S. 578, Fig. 117) für die Entladung der Jodionen aus Jodwasserstofflösung angegebene Stromdichtepotentialkurve belegt dies. Jedoch läßt sich die Möglichkeit eines so einfachen Verlaufes des Vorganges nur unter eng umgrenzten Bedingungen verwirklichen. An Platinanoden, an denen man solche Entladungen vornehmlich ausführt, und an denen ausschließlich ihre Potentiale bisher näher untersucht sind, treten sehr oft im Fortgange der Elektrolyse sehr starke Verzögerungserscheinungen in der Halogenabscheidung auf und verlangen für ihre Durchführung Potentiale, welche oft weit positiver liegen, als es dem reversiblen Verlaufe der Vorgänge entspräche.



Figur 126.

Dieser für die theoretische Behandlung solcher Elektrolysen außerordentlich wichtige Sachverhalt ist zuerst von ERICH MUELLER[1]) bei der Entladung von Chlorionen beobachtet worden. Im einzelnen gestalten sich hier diese Polarisationserscheinungen folgendermaßen: Wird ein glatter Platindraht in $^1/_1$-n-Salzsäure anodisch polarisiert, so findet, den eben gegebenen Darlegungen gemäß, bereits unterhalb des „Chlorpotentials" ein deutlicher, an Stärke mit der Polarisierung rasch zunehmender Stromdurchgang statt, und die Stromdichtepotentialkurve überschreitet völlig stetig das Chlorpotential (Fig. 126). Anstatt nun aber immer steiler anzusteigen, biegt sie bei weiterer Steigerung der Stromstärke vom normalen Gange, wie er einem reversiblen Entladungsverlaufe entsprechen würde, immer mehr ab und verläuft eine Strecke hin etwa wagerecht, je nach Umständen auch ein wenig wieder abfallend, um erst dann steil als logarithmische Kurve anzusteigen. Das Umbiegen zu annähernd wagerechtem Verlaufe der Kurve tritt um so früher ein, je langsamer man die polarisierende Spannung steigert, bzw. bei gleichschnellem Aufsteigen

[1]) Z. Elektroch. 6, 573 (1900); 7, 750 (1901); 8, 426 (1902).

von dieser, je verdünnter die angewandte Salzsäure ist[1]). Ersetzt man die $^1/_1$-*n*-Salzsäure durch $^1/_1$-*n*-Chlornatriumlösung, so geschieht, wie Fig. 126 zeigt, das Umlenken der Kurve besonders früh. In beiden Fällen liegen die schließlich steil ansteigenden Aeste der Kurve nahe zusammen und nicht weniger als etwa 0,6 Volt anodischer als das Chlorpotential. Vermindert man die polarisierende Spannung wieder, so verläuft die Stromstärke nicht längs der Kurve *C B A* rückwärts, sondern vermindert sich gemäß der Kurve *C D*, d. h. stetig im Sinne einer einheitlichen logarithmischen Kurve. Diese Tatsache zeigt, daß die Elektrode durch die Entladungsvorgänge gegenüber ihrem Anfangszustand eine auf die Chlorentladung zurückwirkende Veränderung erfahren hat. Diese hat, wie der Kurvenverlauf lehrt, im Anfang der Polarisierung, während die Chlorentladung noch etwa reversibel verläuft, langsam eingesetzt und mit steigender Polarisierung in immer stärkerem Maße eine Verzögerung dieses Entladungsvorganges bewirkt und so das etwa horizontale Ausbiegen der Kurve veranlaßt. Erst nachdem die dadurch hervorgerufene Veränderung der Platinelektrode etwa ihren Höchstwert erreicht hat, kann die weitere Entladung der Chlorionen unter normalen Beziehungen von Stromdichte und Anodenpotential vor sich gehen. Würde man etwa in $^1/_1$-*n*-Salzsäure eine frisch ausgeglühte Platinanode auf einem etwas oberhalb des Chlorpotentials gelegenen Potentiale halten, so würde mit der Zeit die Stromstärke herabgehen und zwar, da die Verzögerungserscheinungen gerade auch von ihr abhängen, mit der Zeit immer langsamer. Dauernd konstant kann sie erst werden, wenn sie den dem angelegten Potential entsprechenden Wert auf der Kurve *C D* erreicht hat. Dazu ist sehr geraume Zeit erforderlich. Begnügt man sich mit einer „Konstanz" über kürzere Zeit, so wird eine höhere Stromstärke einem solchen, aber nur scheinbaren, Endzustande dieser Aenderungen entsprechen; nur auf solche Weise erhält man den Teil *A B* der bei aufsteigender Spannung aufgenommenen Kurve, welche also nur zufällig eine Aehnlichkeit mit einer durch ein Reststromgebiet gehenden Stromdichtepotentialkurve (S. 288, Fig. 79) besitzt, mit Verarmung einer Ionenart aber nichts zu tun hat. Das geht auch schon daraus hervor, daß die Polarisation der Chlorentladung durch Bewegung des Elektrolyten nicht beeinflußt wird.

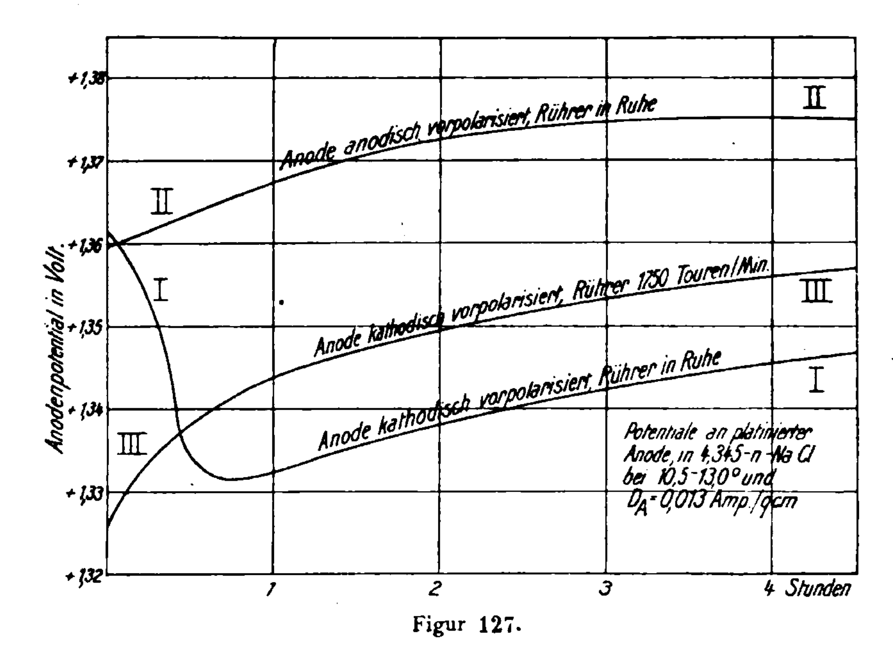
Wendet man statt einer glatten eine platinierte Anode an, so zeigt die Stromdichtepotentialkurve der Chlorentladung nahe den für reversiblen Verlauf des Vorganges zu erwartenden Gang: ein starkes Ansteigen des Anodenpotentials über das Chlorpotential bleibt hier aus; man kann daher an platinierter Anode die gleichen Anodenvorgänge um mindestens 0,6 Volt leichter durchführen als bei gleicher Stromdichte an glatter Anode[2]). Immerhin zeigen sich bei genauerer Untersuchung auch an platinierter Anode deutliche Verzögerungserscheinungen der Chlorentladung. Wird z. B. in neutraler, 4,35-*n*-Chlornatriumlösung bei 12—13° an platinierter Anode eine konstante Stromdichte aufrecht erhalten, so sollte, da bei reversibelem Verlauf, solange die Cl'-Konzentration sich nicht wesentlich ändert, e i n e r Stromdichte nur e i n Potential entspricht, das Anodenpotential zeitlich unverändert bleiben. In Wirklichkeit zeigt es, wenn man durch Vermeidung der Rührung des Elektrolyten für rasche Sättigung der Anodenumgebung mit Chlor sorgt, an frisch platinierter Elektrode den durch Kurve I in Fig. 127 veranschaulichten zeitlichen Gang[3]); man sieht, daß, nachdem es durch einen Mindestwert gegangen ist, es auch nach Stunden noch ansteigt. Arbeitet man in bewegtem Elektrolyten, so tritt allein ein starker zeitlicher

[1]) R. LUTHER und F. J. BRISLEE, Z. phys. Ch. **45**, 216 (1903); G. PFLEIDERER, ebenda **68**, 49 (1909).

[2]) R. LORENZ und H. WEHRLIN, Z. Elektroch. **6**, 437 (1900); F. FOERSTER und E. MUELLER, ebenda **8**, 575 (1902); **9**, 200 (1903).

[3]) A. TENNE, Dissert. Dresden 1913; F. FOERSTER, Z. Elektroch. **22**, 86 (1916).

Anstieg des Potentials hervor (Kurve III). Der eigentümliche Gang des Potentials bei Kurve I rührt davon her, daß das in den Elektrolyten übergehende Chlor hier mit dem von der Kathode kommenden Alkali Hypochlorit gibt und dieses, wie wir noch sehen werden, die an der Anode herrschende Konzentration an freiem Halogen herabmindert, also das Potential der reversiblen Chlorentladung auf weniger positive Beträge verschiebt. Die Konzentration an Hypochlorit geht im Elektrolyten mit der Zeit auf einen konstanten Betrag hinauf. Solange sollte das Potential der Anode zurückgehen und dann auch konstant werden, sofern keine starke Verminderung der Chloridkonzentration stattfindet. Der anfängliche Gang des Potentials im Sinne reversibler Chlorentladung wird also offenbar überlagert durch neue, auf diesen Vorgang verzögernd einwirkende und erst allmählich sich geltend machende Einflüsse, die allein hervortreten, wenn man durch lebhafte Elektrolytbewegung eine Anreicherung des Chlors an der Anode verhindert. Da mit der Zunahme der Hypochloritkonzentration im Elektrolyten eine immer stärker werdende Sauerstoffentwicklung Hand in Hand



Figur 127.

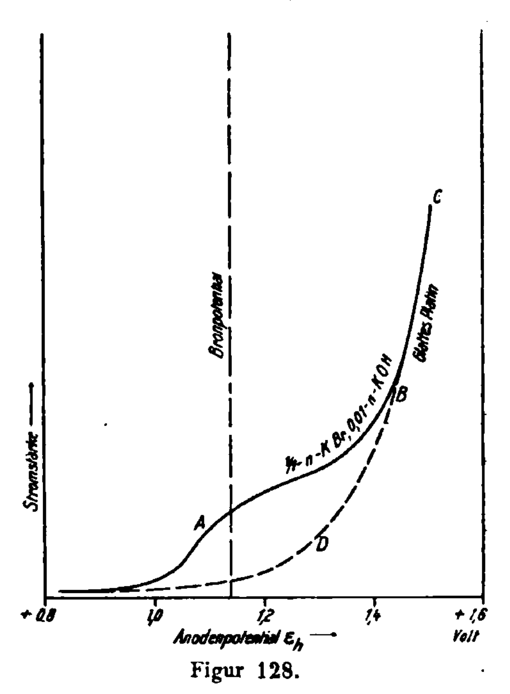
geht, ist es wahrscheinlich, daß diese mit den erwähnten Hemmungen der Chlorentladung zusammenhängt. Dies wird bestätigt durch den Umstand, daß an einer durch anodisches Polarisieren in verdünnter Schwefelsäure zunächst mit Sauerstoff beladenen platinierten Anode unter sonst den gleichen Arbeitsbedingungen, wie sie für Kurve I gelten, das Potential der Chloridelektrolyse positivere Beträge annimmt; sie werden in Fig. 127 durch Kurve II dargestellt. Gegen diese konvergieren die Kurven I und III auf ein nach längerer Zeit zu erreichendes gemeinschaftliches Potential hin; doch beträgt, wie man sieht, die Gesamtpolarisation der Chlorentladung in diesem Falle weniger als 0,1 Volt.

Diese Erfahrungen machen es schon sehr wahrscheinlich, daß auch die starke Polarisation, welcher am glatten Platin die Chlorentladung ausgesetzt ist, durch gleichzeitige Sauerstoffentladung veranlaßt ist. Wirklich erweist sich auch stets das Chlor, welches nach Eintritt der Polarisierung an glatten Platinanoden aus Salzsäure entweicht, als sauerstoffhaltig[1]). Freilich kann z. B. in $^1/_1$-n-Salzsäure beim Chlorpotential + 1,36 Volt sich noch kein Sauerstoffgas entwickeln. Dazu sind mindestens + 1,68 Volt erforderlich. Aber beladen mit

[1]) G. PFLEIDERER, a. a. O.

sehr kleinen Mengen Sauerstoff kann sich das Platin auch schon bei + 1,36 Volt und zwar um so stärker, je verdünnter die Salzsäure ist. Das aber beschleunigt auch, wie erwähnt, das Zustandekommen der Polarisation. Es ist also nicht die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff, sondern eine Sauerstoffbeladung des Platins die Ursache der Polarisation der Chlorentladung.

Auch die Entladung der Bromionen erfährt starke, erst zeitlich sich einstellende Hemmungen, die namentlich wieder am glatten Platin besonders hervortreten[1]). Die in Fig. 128 angegebene, an einem glatten Platindraht in $^1/_1$-n-Bromkaliumlösung aufgenommene Stromdichtepotentialkurve zeigt dies und lehrt zugleich, daß im Vergleich zur Chlorentladung die der Bromionen langsamer ihre Hemmungen erfährt und die Polarisation keinen so hohen Betrag erreicht wie dort, sondern nur um etwa 0,3 Volt über das Brompotential hinausführt. Wird an glatter Anode eine etwas über dem Brompotential liegende Spannung aufrecht erhalten, so sinkt die Stromstärke anfangs rasch, später langsamer herab und nimmt nach lange fortgesetzten Versuchen schließlich zeitlich konstante Werte an, wenn sie die sehr kleinen, dem stabilen Zustande der Elektrode angehörenden Beträge der Kurve *CD* erreicht hat. Die Polarisation ist wieder unabhängig von der Elektrolytbewegung und stets von einer schwachen anodischen Sauerstoffentwicklung begleitet. Eine Ansäuerung der Bromidlösung, welche letztere vermindert, bedingt auch hier eine langsamere Einstellung der Polarisation; für stärkere reine Bromwasserstoffsäure, für welche noch keine Messungen vorliegen, dürfte der reversible Verlauf der Bromentladung sich lange aufrecht erhalten. Am platinierten Platin liegen auch in Bromidlösung die Potentiale einem dem reversiblen Verlauf der Entladung entsprechenden sehr nahe; an ihm vollzieht sich die Elektrolyse der Bromidlösungen mit mindestens 0,3 Volt weniger als am glatten Platin. Doch treten auch hierbei für konstante Stromdichte wieder geringe, einige Zentivolt betragende Potentialerhebungen zumal dann ein, wenn die Platinierung von vornherein mit Sauerstoff beladen war, während an frisch platinierter Anode zunächst der für reversible Bromentladung wieder zu erwartende geringe zeitliche Potentialabfall zu beobachten ist[2]). Anodische Sauerstoffentwicklung begleitet auch an platinierter Anode stets die Elektrolyse neutraler Bromkaliumlösungen; sie steht wieder mit den beschriebenen Polarisationserscheinungen im engsten Zusammenhange.



Figur 128.

Bei der Entladung von Jodionen hält sich für neutrale Alkalijodidlösungen von gewöhnlicher Temperatur das Anodenpotential auch an glattem Platin und bei länger fortgesetzter Elektrolyse ganz in der Nähe der für reversiblen Verlauf der Erscheinungen zu erwartenden Beträge; sie liegen denen an platinierter Anode zu beobachtenden Werten ganz nahe. Elektrolysiert man aber eine alkalisch gemachte Jodkaliumlösung, so tritt wieder für gegebene Stromdichte ein zeitliches Anwachsen des Anodenpotentials an glatten Platinanoden

[1]) F. Boericke, Z. Elektroch. **11**, 71 ff. (1905).
[2]) F. Foerster und J. Yamazaki, Z. Elektroch. **16**, 331 ff. (1910).

ein[1]). Dies geschieht um so stärker, je kleiner in der Lösung das Konzentrationsverhältnis J' / OH' ist, je höher Stromdichte und Temperatur sind. Namentlich, wenn letztere etwa 40° übersteigt, schnellt das Anodenpotential von Werten, welche anfangs angesichts der depolarisierenden Wirkung des Alkalis auf die Jodentladung zwischen + 0,4 und + 0,5 Volt liegen, sehr bald auf Beträge von etwa + 1,2 Volt hinauf, die also etwa 0,6 Volt anodischer als das Jodpotential liegen. Unter anderen Umständen steigt es auch während längerer Elektrolysen nur um mehrere Zentivolt an. Der für das Eintreten der Polarisation sehr günstige Einfluß der gesteigerten Temperatur tritt auch darin hervor, daß er in alkalischer Jodidlösung auch an platinierter Anode und an glatter Anode auch in neutraler Jodidlösung ein langsames zeitliches Ansteigen des Anodenpotentials hervorruft. Stets zeigt sich wieder, daß es eine mit der Zeit eingetretene Aenderung der Elektrodenoberfläche ist, welche die Polarisation bei der Entladung der Jodionen verursacht: eine Elektrode, an welcher eine Erschwerung dieses Vorganges im Verlaufe der Elektrolyse eingetreten war, behält auch nach längerer Stromunterbrechung diese Eigenschaft bei, und eine Vorpolarisierung einer glatten Platinanode in Alkalilauge veranlaßt auch bei gewöhnlicher Temperatur einen solchen Anstieg des Anodenpotentials, daß eine Sauerstoffentwicklung die Jodentladung aus $^1/_1$-n-KJ $^1/_1$-n-KOH mit $D_A = 0{,}017$ Amp./qcm begleitet, während unter eben diesen Bedingungen an nicht vorpolarisierter Anode das Potential nur von + 0,506 auf + 0,581 Volt im Lauf von 2 Stunden sich erhebt, also bei Beträgen bleibt, die jede Sauerstoffentwicklung verbieten.

In allen diesen Fällen ist die Ursache der Erscheinungen darin zu suchen, daß in den wässerigen Lösungen der Alkalihalogenide OH' vorhanden und je nach Umständen in mehr oder weniger starkem Maße an den anodischen Entladungsvorgängen beteiligt sind. Die Entladung der OH' führt, wie wir wissen, an glatten Platinanoden zur eben beginnenden Sauerstoffentwicklung

in $^1/_1$-n-$H^{\cdot}$-Konzentration bei + 1,68 Volt,
in 10^{-7}-n-$H^{\cdot}$-Konzentration bei + 1,27 Volt,
in $^1/_1$-n-OH'-Konzentration bei + 0,86 Volt.

Von diesen Potentialen liegt das erstere über dem Chlorpotential, das letztere über dem Jodpotential. Bei reversibler Entladung der Halogene sollte es also weder in $^1/_1$-normaler Salzsäure noch in $^1/_1$-normal alkalischer Jodidlösung an glatter Platinanode zur Sauerstoffentwicklung kommen. Aber auch vor Eintritt einer regelmäßigen Entwicklung von Sauerstoffgas findet, wie wir wissen, und wie vorhin schon erwähnt wurde, eine Beladung der Anode mit Sauerstoff statt. Diese steht zum Potential der Anode in der Beziehung:

$$+\varepsilon = \frac{0{,}002\,T}{2F} \log \frac{k\,C_O}{(c_{OH'})^2}.$$

Ist ε so hoch, wie es dem Chlorpotential entspricht, so ist, wie aus den oben angeführten Beobachtungen hervorgeht, auch bei dem kleinen $c_{OH'}$, wie es in der Salzsäure herrscht, C_O groß genug, um eine langsame Hemmung der Chlorentladung hervorzurufen. Steigt dadurch ε an, so wird C_O und damit sein polarisierender Einfluß immer größer, bis das Potential auf Werte gestiegen ist, die zur Sauerstoffentwicklung ausreichen, und nun dieser Vorgang stark potentialbestimmend mitwirkt. In neutraler Lösung ist C_O beim Chlorpotential von Anfang an erheblich höher, betätigt also seine Wirkung weit schneller als in der Salzsäure. Andererseits ist bei der $H^{\cdot}$-Konzentration $^1/_1$-normaler Halogenwasserstoffsäuren C_O bei den Potentialen des Broms und besonders des Jods so außerordentlich klein, daß, zumal im letzteren Falle, eine polarisierende Wirkung der

[1]) F. HERRSCHEL, Dissert. Leipzig 1912; F. FOERSTER, Z. Elektroch. 22, 89 (1916).

Sauerstoffbeladung als ausgeschlossen zu bezeichnen ist, und völlig reversible Halogenentladung stattfinden kann. Um diese zu hemmen, muß bei dem niedrigen Werte von ε für die Jodentladung c_{OH} gesteigert werden, damit auch C_0 einen zur Erzielung wirksamer Polarisierung ausreichenden Betrag annimmt. Deshalb sind es für die Jodentladung wesentlich die alkalischen und nur ausnahmsweise schon die neutralen Lösungen, bei denen die Polarisation des Vorganges, zumal an glattem Platin, wieder bemerkbar wird.

Wir können also schließen, daß, ebenso wie die elektrolytische Sauerstoffentladung sich selbst verzögert, und zwar besonders stark an glatten Platinanoden, sie Gleiches auch der Halogenentladung gegenüber tut, sobald nur nach Lage des Halogenpotentials und nach der OH'-Konzentration im Elektrolyten eine hinreichende Sauerstoffbeladung des Platins eingetreten ist. An anderen Elektrodenmaterialien erfährt die Sauerstoffentladung weit geringere Hemmungen als am Platin. Aehnliches scheint auch für die Halogenentladung zu gelten; wenigstens liegen einige Beobachtungen vor, daß an Iridium die Polarisation der Chlorentladung in Salzsäure ausbleibt[1]). Eine eingehendere Verfolgung dieser Fragen wäre sehr erwünscht.

Die Sauerstoffbeladung von Platinanoden besteht, wie früher dargetan, im wesentlichen aus Platinoxyden, von denen jedenfalls ein Teil im Platin gelöst, ein anderer auch als Ueberzug auf dem Platin zu denken ist. Die Frage, welche von beiden Formen als wesentliche Ursache der Erscheinungen anzusehen ist, ist auf das engste mit der nach der Natur der Passivität der Anoden verknüpft: Sauerstoffbeladungen auf solchen verzögern sowohl den Uebertritt von Kationen in der Richtung Anode $\rightarrow$ Elektrolyt, wie den von Anionen in der entgegengesetzten Richtung, In nicht zu stark verdünnter Salzsäure ist die Platinierung einer Anode unter Strom bald gelöst, während in Alkalichloridlösung die der Platinierung erteilte Sauerstoffbeladung sie völlig vor dem Angriffe des Chlors schützt. In Jodkaliumlösung dagegen kann eine frische Platinierung sehr merkliche Mengen von Platinjodid bilden. Gleich wie diese Wirkungen können die auf die Entladung der Halogenionen ausgeübten Hemmungen auf eine Deckschichtenwirkung der Oxydhäute und eine starke Vermehrung der an den noch freiliegenden Metallteilen herrschenden Stromdichte, also auf mechanische Passivität, zurückgeführt werden, eine Auffassung, die freilich angesichts der schwammigen Oberfläche des platinierten Platins und der Geringfügigkeit der z. B. die Polarisation der Jodentladung hervorrufenden Sauerstoffmengen recht fragwürdig ist. Es kann aber auch sein, daß bei der Entladung der Halogenionen, ähnlich wie bei der der Wasserstoff- oder Hydroxylionen, von den beiden einander folgenden Vorgängen: $2X' + 2\oplus \rightarrow 2X$ und $2X \rightarrow X_2$ der erstere zu einer Lösung der freien Halogenatome in der Elektrodenoberfläche führt. Zur Durchführung des zweiten Vorganges mit bestimmter Geschwindigkeit bedarf es dann einer gewissen Konzentration der freien Halogenatome in der Elektrodenoberfläche. Je mehr Fremdkörper in Gestalt instabiler Platinoxyde die Elektrode aufgenommen hat, um so größer muß die Konzentration der fraglichen Zwischenstufe werden, ein um so höheres Potential muß sie erhalten, um die der Stromstärke entsprechende Menge freien Halogens in der Zeiteinheit frei zu geben. Von diesen beiden Möglichkeiten wird bei der letzteren, offenbar der chemischen Passivität entsprechenden, ähnlich wie es für die elektrolytische Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung geschieht, zwischen Halogenion und Halogenmolekel ein Zwischenzustand, ein Status nascendi, angenommen[2]), der freilich angesichts der großen Neigung der Halogenentladung zu reversiblem Verlaufe im allgemeinen mit großer Geschwindigkeit sich umzuwandeln bestrebt sein muß. Eine Ent-

---

[1]) R. Luther und F. J. Brislee, a. a. O., S. 230.
[2]) Vgl. R. Luther und F. J. Brislee, a. a. O.

scheidung zwischen beiden Möglichkeiten kann wohl erst zugleich mit derjenigen in der Passivitätsfrage getroffen werden.

Die im vorstehenden mitgeteilten Erfahrungen lehren auch die wichtige Tatsache, daß bei diesen Vorgängen die Anodenpotentiale niemals erheblich unter den Werten liegen, die zur Abscheidung der freien Halogene nach der Lage von deren Gleichgewichtspotentialen mindestens erforderlich sind; daraus folgt, daß der primäre Anodenvorgang bei der Halogenidelektrolyse stets in der Abscheidung der freien Halogene bestehen kann; hierauf wird noch zurückzukommen sein.

2. Die chemische Wechselwirkung der Halogene mit Alkalien.

Bei der Elektrolyse von wässerigen Halogenidlösungen kommen außer den Halogenionen als Anionen auch immer Hydroxylionen in Frage. Im Wasser sind sie vorhanden und spielen für die Abscheidung der Halogene eine ähnliche Rolle wie die Wasserstoffionen bei der Metallabscheidung. Ferner tritt OH', im Falle daß z. B. die Lösung eines Alkalihalogenids elektrolysiert wird, von der Kathode her in den Elektrolyten, während von der Anode her ihm freies Halogen zugeführt wird, oder man kann auch von vornherein freies Alkali dem Elektrolyten zusetzen. Stets ist dann die Gelegenheit zur chemischen Wechselwirkung von freiem Halogen mit Hydroxylionen gegeben, und die dabei entstehenden Hypohalogenite MOX oder Halogenate MO_3X können als Produkte der Halogenidelektrolyse erscheinen. Ein näherer Einblick in die chemischen Vorgänge, durch welche diese Verbindungen entstehen, und in ihre gegenseitigen energetischen Beziehungen ist für das Verständnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse der Halogenidlösungen unerläßlich; wir müssen ihn zunächst zu gewinnen suchen.

Wirkt ein freies Halogen auf Hydroxylionen ein, so besteht der dann sich abspielende chemische Vorgang darin, daß das freie Halogen Ionen in die Lösung entsendet, während in ihr Hydroxylionen unter Verlust ihrer Ladungen verschwinden. Ein solcher Vorgang ist analog dem der Einwirkung etwa von Zink auf Kupfersalzlösungen. Nach Analogie könnte man erwarten, daß der Vorgang im Sinne der Gleichung verliefe:

$$X_2 + 2\,OH' \rightarrow 2\,X' + H_2O + O. \tag{3}$$

Dies trifft aber nur beim Fluor zu, welches, in Wasser geleitet, also schon mit dessen geringer Hydroxylkonzentration, sehr lebhaft in Fluorion übergeht und dabei stark ozonhaltigen Sauerstoff entwickelt. Darauf beruht es, daß man das Potential des Fluors gegen wässerige Fluoridlösungen nicht feststellen kann, sowie daß bisher keine Sauerstoffverbindungen des Fluors hergestellt werden konnten.

Etwas anders aber verläuft die Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf Hydroxylion. Hierbei bildet sich nicht alsbald im Sinne der Gleichung (3) das unter größtem Verlust an chemischer Energie entstehende Endsystem, sondern es entsteht im Sinne des Gesetzes von der Stufenfolge chemischer Vorgänge (S. 390) eine dem Ausgangssystem an chemischer Energie noch nahestehende Reaktionsstufe: es geht aus der Halogenmolekel nur ein Atom in den Ionenzustand über, während das andere mit dem seiner Ladung verlustigen OH zu einer neuen Molekel zusammentritt:

$$X_2 + OH' \rightarrow X' + XOH. \tag{4}$$

Die so entstehenden unterhalogenigen Säuren sind starke Oxydationsmittel und als solche elektromotorisch wirksam. Der ihre Entstehung begleitende, verhältnismäßig geringe Verlust an freier Energie bewirkt, daß eine mäßige Steigerung ihrer Konzentration ihr Potential so positiv macht, daß es demjenigen, mit welchem das Halogen in den Ionenzustand übergeht, und welches ja mit dem Verschwinden des Halogens und dem Entstehen von Halogenionen immer

weniger positiv wird, sich bald nähert. Im Zustande der Gleichheit der beiderseitigen Potentiale ist der Vorgang zwischen Chlor, Brom oder Jod und Alkali beendet, indem das Gleichgewicht

$$X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH \tag{5}$$

sich einstellt. In diesem muß nach dem Massenwirkungsgesetz sein:

$$(\beta) \qquad \frac{c_{X_2} \cdot c_{OH'}}{c_{XOH} \cdot c_{X'}} = K'.$$

bzw. da $c_{OH'}\, c_{H^{\cdot}} = \text{Const.}$ auch

$$\frac{c_{H^{\cdot}}\, c_{X'}\, c_{XOH}}{c_{X_2}} = K.$$

Die Werte von K sind, wenn die Konzentrationen in Mol/Liter ausgedrückt werden, für 25° in der ersten Spalte der folgenden Uebersicht verzeichnet:

K_{25^0}	c_{HOX} bei 25° in mit X_2 gesättigter $^1/_1$-n-NaX-Lösung
Cl: $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ [1])	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$
Br: $5{,}2 \cdot 10^{-9}$ [2])	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$
J: $0{,}3 \cdot 10^{-12}$ [2])	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$

Man kann diese Gleichgewichte rein chemisch und elektrochemisch untersuchen. Der erstere Weg ist beim Chlor eingeschlagen worden. Er beruht darauf, daß beim Ausschütteln einer wässerigen Lösung von Chlor und unterchloriger Säure mit Tetrachlorkohlenstoff Chlor sehr leicht, unterchlorige Säure aber nicht in diesen übergeht [3]). Da man das Konzentrationsverhältnis ermitteln kann, in welchem reines Chlor sich zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff verteilt, so ergibt sich aus der vom letzteren dem Chlorwasser entzogenen Chlormenge diejenige, welche in diesem als freies Chlor vorhanden bleibt, und der Gesamtoxydationswert des mit CCl_4 behandelten Chlorwassers gibt die Summe der im Gleichgewicht vorhandenen Mengen Cl_2 und $HOCl$. Man findet so auch, daß die in irgendeiner wässerigen Chloridlösung eintretende „Hydrolyse" des in ihr gelösten freien Chlors gemäß Formel (β) um so geringer ist, je höher die im Wasser ursprünglich vorhandene $H^{\cdot}$- und Cl'-Konzentration ist.

Der elektrochemische Weg zur Untersuchung der Gleichgewichte (5) besteht darin, daß man die Lösung der freien Halogene in Wasser auf ihr elektrisches Leitvermögen untersucht, welches so gut wie ganz von der nach

$$X_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + X' + XOH$$

entstandenen Halogenwasserstoffsäure herrührt, da XOH sehr schlechte Leiter sind. Dieser Weg ist bei Brom und Jod eingeschlagen worden. Da, soweit man es nach ihrem chemischen Verhalten schätzen kann, die Oxydationskraft unter-

---

[1]) A. Jakowkin, Z. phys. Ch. **29**, 613 (1899).

[2]) W. C. Bray, Jour. Am. Chem. Soc. **32**, 932 (1910); **33**, 1485 (1911); vgl. auch A. Skrabal, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **120**, 684 (1911).

[3]) Das ist freilich nicht ganz genau, da auch $HOCl$ in allerdings geringem Grade mit ihrem Anhydrid Cl_2O im Gleichgewicht: $2\,HOCl \rightleftarrows Cl_2O + H_2O$ steht, und auch Cl_2O in Tetrachlorkohlenstoff löslich ist, St. Goldschmidt, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 753 (1919).

chloriger und unterbromiger Säure keine sehr verschiedene ist, so ist offenbar die Verschiedenheit der Werte obiger Gleichgewichtskonstante in erster Linie durch die verschiedene Neigung der Halogene zum Uebergange in ihre Ionen bestimmt. Je positiver das diese Neigung messende Potential ist, um so stärker suchen sie als freies Halogen zu verschwinden, mit um so kleineren OH'-Konzentrationen vermögen sie in Wechselwirkung zu treten.

So wirkt freies Chlor noch recht beträchtlich auf die OH'-Konzentration des Wassers, ja auf diejenige schwach saurer Lösungen ein, unter Bildung von unterchloriger Säure:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl. \tag{6}$$

Aus der zweiten Spalte obiger Tabelle sieht man, daß z. B. in neutraler $^1/_1$-n-$NaCl$-Lösung von 25°, in welcher $c_{Cl'} = 0{,}78$ sei, von den von ihr aufgenommenen 0,06 Mol Chlor 0,0055 Mol, d. h. etwa 9 %, in $HOCl$ übergegangen sind, während in $^1/_1$-n-HCl, welche 0,06 Mol Chlor enthält; $c_{HOCl} = 0{,}38 \cdot 10^{-4}$ ist, also nur etwa 0,06 % des vorhandenen Chlors beträgt. Bei 0° sind in reinem Wasser von 0,054 Mal aufgenommenen Chlors schon 32,3 % hydrolysiert, und dieser Anteil steigt noch sehr erheblich mit wachsender Temperatur, da mit dieser ja auch die OH'-Konzentration des Wassers zunimmt, und weil im Gleichgewicht (6) die Hydrolyse der endotherme Prozeß ist. Bringt man andererseits zu Chlorwasser die ihm nach Gleichung (4) äquivalente Alkalimenge, so vollzieht sich der Vorgang $Cl_2 + NaOH \rightarrow NaCl + HOCl$ so gut wie vollständig, während in einem äquivalent zusammengesetzten Bromwasser bei dem entsprechenden Versuche recht merkliche Mengen Broms im Gleichgewicht noch frei erscheinen.

Die unterhalogenigen Säuren sind nun nicht nur Oxydationsmittel, sondern, wie ihr Name sagt, auch Säuren und gehen als solche unter der Einwirkung von Hydroxylionen, also von Alkalien, in ihre Salze, die Hypohalogenite, über. Die Stärke dieser Säuren ist aber nur eine sehr geringe, wie aus dem sehr niedrigen elektrischen Leitvermögen der unterchlorigen Säure[1]) folgt, sowie daraus, daß sie sogar durch Bikarbonate teilweise in Freiheit gesetzt werden. Die Neutralisation durch äquivalentes Alkali ist bei ihnen daher keine ganz vollständige, sondern führt zum hydrolytischen Gleichgewicht:

$$XOH + OH' \rightleftarrows XO' + H_2O. \tag{7}$$

Für dieses gilt:

$$(\gamma) \qquad \frac{c_{XOH} \cdot c_{OH'}}{c_{XO'}} = K_2 .$$

Sei K_3 die Dissoziationskonstante der Säure XOH, so ist für die elektrolytische Dissoziation $XOH \rightleftarrows XO' + H^{\cdot}$:

$$\frac{c_{XO'} \cdot c_{H^{\cdot}}}{c_{XOH}} = K_3 .$$

Bezeichnet K_4 das konstante Produkt $c_{H^{\cdot}} \times c_{OH'}$ für das Wasser, so ergibt sich, daß $K_2 = \frac{K_4}{K_3}$ ist. Für $HOCl$ ist K_3 wahrscheinlich[2]) von der Größenordnung 10^{-8}, d. h. kleiner als die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Noch schwächer ist die unterbromige und ganz besonders die unterjodige Säure.

Da nun im Gleichgewicht (5) stets OH' neben XOH verbleibt, wird sich auch Gleichgewicht (7) stets neben Gleichgewicht (5) einstellen, und die Ein-

---

[1]) A. Jakowkin, a. a. O., S. 631.

[2]) F. Foerster und E. Mueller, Z. Elektroch. 8, 923 (1902); J. Sand, Z. phys. Ch. 48, 610 (1904).

wirkung eines Halogens auf Alkali führt insgesamt zu den beiden gleichzeitig eintretenden Gleichgewichten:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH \\ XOH + OH' \rightleftarrows XO' + H_2O \end{array} \right\}. \quad (8)$$

Sie sind dadurch miteinander verknüpft, daß, wenn das Gleichgewicht erreicht ist, die Werte von $c_{OH'}$ wie von c_{XOH} in Formel (β) und (γ) gleich sind.

Wirkt 1 Mol eines Halogens auf 1 Aequivalent Alkali, so wird also schon eine kleine Menge Hypohalogenit entstehen, und immer mehr davon bildet sich, wenn die Alkalimenge gesteigert wird. Wenn schließlich auf 1 Mol Halogen 2 Aequivalente Alkali kommen, könnte der Uebergang des ersteren in Hypohalogenit aber nur dann ein praktisch vollständiger sein, wenn die Neigung des Hypohalogenits zur Hydrolyse, also dazu, in (7) den Vorgang von rechts nach links zu ergeben, sehr gering wäre. Denn dann wäre auch XOH und damit auch X_2 praktisch verbraucht. In jedem anderen Falle liefern 2 Aequivalente Alkali mit 1 Mol Halogen nicht allein Hypohalogenit, sondern auch unterhalogenige Säure, und bleiben gewisse Anteile des Halogens und des Alkalis unverändert.

Ersteres kann bei der Einwirkung von 1 Mol Chlor auf 2 Aequivalente Alkali als annähernd zutreffend angesehen werden, da die Hydrolyse einer mäßig verdünnten Hypochloritlösung sich in engen Grenzen hält. Die viel gebrauchte Gleichung $Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$ ist also in stöchiometrischer Richtung annähernd zutreffend, gibt aber nicht wie die Gleichungen (8) nähere Auskunft über den Mechanismus des Vorganges. Diese sind aber allein zur Wiedergabe der Wechselwirkung zwischen Hydroxyl und freiem Halogen brauchbar, wenn letzteres in Brom oder Jod besteht. Denn z. B. in einer durch freies Alkali 0,001-normalen Hypobromitlösung macht sich das Vorhandensein freier unterbromiger Säure noch deutlich bemerkbar[1]), und beim Vermischen von 1 Mol Jod mit 2 Aequivalenten Alkali verharren so erhebliche Mengen Jod in freiem Zustande, daß die Lösung braun gefärbt bleibt, da beträchtliche Mengen unterjodiger Säure neben freiem Alkali bestehen können. Soll also 1 Mol Jod quantitativ mit Alkali reagieren, so bedarf es an letzterem eines erheblichen Ueberschusses über 2 Aequivalente.

Wie immer die Verhältnisse bei der Einwirkung von Halogenen auf Alkalien im einzelnen sich gestalten mögen, niemals geben Chlor und Brom, und nur ganz ausnahmsweise das Jod, dabei unmittelbar etwas anderes als unterhalogenige Säure bzw. Hypohalogenit. Diese letzteren sind aber keine beständigen Verbindungen, sondern streben, unter weiterem Austritt von freier Energie aus dem System, in die Halogenate überzugehen.

Diese entstehen also so gut wie ausschließlich über zuvor gebildete Hypohalogenite hinweg. Der am raschesten zu diesem Ziele führende Weg ist der, daß unterhalogenige Säuren auf ihre eigenen Salze einwirken und sie dabei in Halogenate überführen[2]):

$$2\,XOH + XO' \rightarrow XO_3' + 2\,X' + 2\,H^{\cdot}. \quad (9)$$

Die hierbei entstehende Halogenwasserstoffsäure setzt alsbald wieder unterhalogenige Säure in Freiheit:

$$2\,X' + 2\,H^{\cdot} + 2\,XO' \rightarrow 2\,XOH + 2\,X', \quad (10)$$

---

[1]) H. Kretzschmar, Z. Elektroch. **10**, 794 (1904).

[2]) F. Foerster und F. Jorre, Jour. prakt. Ch. **59**, 53 (1899); J. Thomsen, ebenda S. **244**; F. Foerster, ebenda **63**, 141 (1901); H. Kretzschmar, a. a. O. S. 789 ff. — Ueber ein analytisches Verfahren zur Bestimmung der Acidität bzw. Alkalität einer Hypochlorit- oder Hypobromitlösung siehe F. Foerster und F. Jorre, Z. anorg. Ch. **23**, 181 (1899); E. Mueller und P. Koppe, Z. Elektroch. **17**, 425 (1911); P. Prausnitz, ebenda **18**, 1030 (1912).

so daß deren Konzentration (abgesehen von einer gewissen Erhöhung ihrer elektrolytischen Dissoziation während des Verschwindens ihres Salzes [vgl. S. 75]) während des ganzen Vorganges dieselbe bleibt.

Die oft angeführte Gleichung $3 X_2 + 6 MOH \rightarrow MO_3X + 5 MX + 3 H_2O$ ergibt sich durch Zusammenziehen der Gleichungen (8) bis (10); sie stellt im allgemeinen wiederum keinen Einzelvorgang dar, sondern gibt nur die stöchiometrischen Beziehungen zwischen Ausgangs- und Endprodukten einer Reihe aufeinander folgender Vorgänge dar.

Halogenatbildung nach Gleichung (9) ist — wenigstens für Chlorat und Bromat — kein momentaner, sondern ein zeitlich sich abspielender Vorgang; seine Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch die Formel:

$$(\delta) \qquad \frac{-d c_{XO'}}{dt} = k\,(c_{XOH})^2 \cdot c_{XO'}.$$

k bezeichnet die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Für eine gegebene Mischung von XOH und XO' muß, da Vorgang (10) unmeßbar schnell verläuft und dadurch c_{XOH} etwa den gleichen Wert behält, allein $c_{XO'}$ für die Geschwindigkeit der Umsetzung maßgebend sein; bei wechselnden Mischungen wird diese aber auch dem Quadrat von c_{XOH} proportional sein. Beides ist für die Chlorat- und angenähert auch für die Bromatbildung nachgewiesen. Für erstere wurde $k_{25^0} = 0{,}0023$, für letztere $= 0{,}25$ gefunden; die Bromatbildung verläuft also etwa 100 mal so schnell wie die Chloratbildung unter gleichen Bedingungen. Noch sehr viel rascher, fast momentan, verläuft die entsprechende Reaktion bei den Jodverbindungen[1]), da unterjodige Säure, (von der allerdings nur höchst verdünnte Lösungen darstellbar sind, so daß dieser Weg der Jodatbildung hier keine besondere Bedeutung hat,) bei teilweiser Neutralisation sofort Jodat und freies Jod liefert.

Aus der Tatsache, daß unterhalogenige Säure und Hypohalogenit aufeinander chemisch wirken, ergibt sich, daß die Gleichgewichte (8) keine beständigen Systeme sind, sondern in ihnen, sofern c_{XOH} von merklicher Größe ist, das Hypohalogenit mit der Zeit verschwinden und in Halogenat übergehen muß. Da aber stets im Gleichgewicht (5) eine gewisse OH'-Konzentration verbleibt, und diese nach (7) mit der unterhalogenigen Säure wieder unter Hypohalogenitbildung ins Gleichgewicht tritt, also, wie oben schon bemerkt, Gleichgewicht (5) für sich allein kaum bestehen kann, so wird schließlich auch der ursprünglich als XOH vorliegende Hypohalogenitsauerstoff sich am Uebergange in den Halogenatsauerstoff beteiligen. Da mit dem Verschwinden des Hypohalogenits aber auch $c_{OH'}$ abnimmt, wird sich Gleichgewicht (5) zugleich auch zugunsten von c_{X_2} verschieben, und das Ergebnis dieser — unter Umständen längere Zeit beanspruchenden — Umwandlungen ist Halogenat (neben Halogenid) mit einer einem Teil der ursprünglichen XOH entsprechenden Menge freien Halogens[2]).

Führt man einer Alkalilösung Chlor oder Brom mit der Vorsicht zu, durch geeignete Rührung jede vorübergehende örtliche Uebersättigung an freiem Halogen zu vermeiden, so entsteht nur Hypochlorit bzw. Hypobromit, solange die aufgewandte Halogenmenge noch unter 1 Mol auf 2 Aequivalente Alkali bleibt. Sobald sie diese aber übersteigt, tritt das überschüssige Halogen mit dem im hydrolytischen Gleichgewicht (7) verbliebenen OH' ins Gleichgewicht (5): es entsteht freie unterhalogenige Säure, und die Bedingungen für rasche Halogenatbildung sind gegeben. Diese wird sich nach Maßgabe der durch Formel (δ) ausgedrückten Gesetzmäßigkeit vollziehen, d. h. bei Zunahme des Halogenüberschusses mit schnell wachsender Geschwindigkeit. Das sind für die rein

[1]) A. SKRABAL, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **120**, 53 (1911).
[2]) F. FOERSTER und E. MUELLER, Z. Elektroch. **8**, 924 u. 925 (1902).

chemische Chloratdarstellung die schon von GAY-LUSSAC[1]) klar erkannten und hervorgehobenen Arbeitsbedingungen. Daß bei äquivalentem Halogenüberschuß die Bromatbildung sehr viel schneller erfolgt, ergibt sich ohne weiteres aus der größeren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieses Vorganges.

Tritt Hypochlorit oder Hypobromit bei Gegenwart auch kleinerer Konzentrationen freien Alkalis auf, so ergibt sich aus der Stärke der entsprechenden unterhalogenigen Säuren, daß deren Konzentration in solchen Lösungen viel zu klein geworden ist, um Vorgang (9) noch merklich veranlassen zu können. Es bleibt auch selbst eine starke, z. B. 2 bis 3 Mol MOX im Liter enthaltende Hypochlorit- oder Hypobromitlösung bei Gegenwart kleiner Konzentrationen freien Alkalis bei gewöhnlicher Temperatur tagelang unverändert. Jedoch ist sie nicht beliebig haltbar, sondern geht — wenn auch außerordentlich viel langsamer als nach schwacher Ansäuerung — doch mit der Zeit in Halogenat über. Dabei ist auch der Mechanismus der Reaktion ein anderer als dort[2]). Das Hypochlorit geht nämlich dabei zunächst in Chlorit über:

$$2\,NaClO \rightarrow NaClO_2 + NaCl, \qquad (11)$$

und letzteres wird von unverändertem Hypochlorit zu Chlorat oxydiert:

$$NaClO_2 + NaClO \rightarrow NaClO_3 + NaCl. \qquad (12)$$

Da aber letzterer Vorgang bei 25° eine 35 mal so große Geschwindigkeitskonstante hat als ersterer, bleiben nur ganz kleine Mengen Chlorit bei dieser Umwandlung wahrnehmbar, und Vorgang (11) bestimmt die Geschwindigkeit, mit der sich die ganze Umwandlung vollzieht. Auch in alkalischer Lösung verläuft die Bildung des Bromats, wenn auch, an sich betrachtet, sehr langsam, doch weit schneller als die des Chlorats[3]), und namentlich die des Jodats ist auch jetzt eine noch viel schnellere, so daß diese sich auch bei gewöhnlicher Temperatur in alkalischer Lösung in verhältnismäßig kurzer Zeit vollendet. Auch hier wird — und zwar allem Anschein nach im Gegensatz zur schwach sauren Lösung, in der bisher kein Anzeichen einer Halogenitzwischenstufe gefunden wurde — der Uebergang des Hypohalogenits in das Halogenat höchstwahrscheinlich durch rasch weiter sich umwandelnde Zwischenprodukte, vermutlich Halogenite, vermittelt[4]), doch ist, da deren Reindarstellung noch nicht gelungen ist, auch ein Rückschluß auf ihr Vorliegen nur mittelbar möglich.

Der bei gewöhnlicher Temperatur aus Halogen und Hydroxylionen schließlich eintretende Ruhezustand besteht also aus $XO_3' + 5\,X'$ und, je nachdem Halogen oder Hydroxyl gegenüber dem Verhältnis $X_2 : 2\,OH$ im Ueberschuß war, aus diesem Ueberschuß. Fügt man dem so entstandenen System wieder Wasserstoffionen hinzu, so verwandelt es sich — ganz analog, wie sich Gleichgewicht (5) in saurer Lösung, also bei sehr kleiner OH'-Konzentration, verschiebt — nach

$$6\,H^{\cdot} + XO_3' + 5\,X' \rightarrow 3\,X_2 + 3\,H_2O \qquad (13)$$

wieder rückwärts in freies Halogen und Wasser. Auch dieser Prozeß verläuft wieder für das Chlorat gewöhnlich sehr langsam, und nur bei gesteigerter Konzentration der Reaktionsteilnehmer oder erhöhter Temperatur rascher, beim Bromat aber, und namentlich dem Jodat, vollzieht er sich mit großer Geschwindigkeit. Auch dieser Rückweg vom Halogenat zum Halogen wird sicherlich wieder in den meisten Fällen stufenweise über die niederen, aber schneller

[1]) Lieb. Ann. **43**, 153.
[2]) P. DOLCH, Dissert. Dresden 1912; F. FOERSTER, Z. Elektroch. **23**, 137 (1917).
[3]) Vgl. H. KRETZSCHMAR, a. a. O., S. 791 ff.; P. DOLCH, a. a. O., S. 14 u. 19.
[4]) A. SKRABAL, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **116**, 215 (1907); **117**, 827 (1908); **120**, 27, 609, 997 (1911).

sich umwandelnden Oxydationsstufen der Halogene hinweg zurückgelegt [1]), wie z. B. das Auftreten des Chlordioxyds bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorsäure beweist [2]). Immerhin ist auch hier in den Endprodukten, im freien Halogen und den OH' des Wassers, doch auch wieder das Material zur Bildung von Halogenat und Halogenid gegeben und darum eigentlich stets ein Gleichgewicht

$$6\,H^{\cdot} + XO_3{}' + 5\,X' \rightleftarrows 3\,X_2 + 3\,H_2O \tag{14}$$

als Endergebnis der Wechselwirkung zwischen freiem Halogen und Hydroxylion zu erwarten. Wenn auch ein solches Gleichgewicht in recht schwach saurer Lösung für den analytischen Nachweis ganz rechtsseitig, in schwach alkalischer Lösung ganz linksseitig liegt, so ist doch, sofern seine Einstellung nicht wie bei den Chlorverbindungen eine allzu träge ist, seine Feststellung sowie die Bestimmung seiner Konstanten

$$(\varepsilon) \qquad \frac{(c_{H^\cdot})^6 \cdot c_{XO_3'} \cdot (c_{X'})^5}{(c_{X_2})^3} = K$$

gelungen [3]). Wird z. B. Silberjodat mit Jod und Wasser geschüttelt, so kann die aus den beiden letzteren Stoffen entstehende freie Jodsäure reichlich erhalten bleiben, weil durch die Schwerlöslichkeit des Jodsilbers $c_{J'}$ auf sehr kleinem Betrage bleibt; es tritt Jod mit dieser winzigen J'-Konzentration und der entstehenden Jodsäure ins Gleichgewicht, dessen Zusammensetzung in bezug auf $H^\cdot$, $JO_3{}'$ und J_2 analytisch bestimmbar ist.

Ein anderer, elektrochemischer Weg von übrigens allgemeinerer Bedeutung ist folgender: Ebenso wie man das chemische Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ als in drei elektromotorisch zusammenwirkenden Vorgängen bestehend denken kann, deren Potentiale bei den im Gleichgewicht herrschenden Konzentrationen einander gleich sind (vgl. S. 411), so kann man auch das Gleichgewicht (14) auffassen als das Ergebnis des Zusammenwirkens von drei reversiblen, elektromotorisch wirksamen Vorgängen, bei deren einem aus Jodat und Wasserstoffion Jod, bei deren zweitem aus diesen Stoffen Jodion, und bei deren drittem aus Jod Jodion entsteht, analog den für $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ maßgebenden Vorgängen $Cu \rightarrow Cu^{\cdot}$, $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$. Die Formeln jener Vorgänge sind:

A) $$2\,XO_3{}' + 12\,H^{\cdot} \rightleftarrows X_2 + 6\,H_2O + 10 \oplus$$

B) $$XO_3{}' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows X' + 3\,H_2O + 6 \oplus$$

C) $$X_2 \rightleftarrows 2\,X' + 2 \oplus.$$

Deren Potentiale ergeben sich (S. 221 u. 222) zu:

$$\varepsilon_A = {}_0\varepsilon_A + \frac{RT}{10\,F} \ln \frac{(c_{XO_3'})^2 \cdot (c_{H^\cdot})^{12}}{c_{X_2}},$$

$$\varepsilon_B = {}_0\varepsilon_B + \frac{RT}{6\,F} \ln \frac{c_{XO_3'} \cdot (c_{H^\cdot})^6}{c_{X'}},$$

$$\varepsilon_C = {}_0\varepsilon_C + \frac{RT}{2\,F} \ln \frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2}.$$

Hierin bedeuten ${}_0\varepsilon_A$ usf. die Potentiale dieser Vorgänge, die sich ergeben, wenn alle an ihnen beteiligten Stoffe in der Konzentration 1 auftreten. Haben die wirksamen Stoffe die Konzentrationen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, so ist $\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon_C$. Daraus ergibt sich, wenn man Formel (ε) berücksichtigt:

[1]) A. Noyes, Z. phys. Ch. **18**, 118 (1895); **19**, 599 (1896).

[2]) W. Bray, Z. anorg. Ch. **48**, 242 (1906); Z. phys. Ch. **54**, 463 (1906); R. Luther und Mac Dougal, Z. phys. Ch. **55**, 477 (1906); **62**, 199 (1908).

[3]) R. Luther und V. Sammet, Z. Elektroch. **11**, 293 (1905); V. Sammet, Z. phys. Ch. **53**, 641 (1905); vgl. auch A. Skrabal, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **120**, 672 (1911); E. Abel, Nernst-Festschrift 1 (1912).

$$_0\varepsilon_B + \frac{RT}{6F}\ln\frac{c_{XO_3'}\cdot(c_{H^\cdot})^6}{c_{X'}} = {_0\varepsilon_A} + \frac{RT}{10F}\ln\frac{(c_{XO_3'})^2\cdot(c_{H^\cdot})^{12}}{c_{X_2}}, \text{ also } {_0\varepsilon_B} - {_0\varepsilon_A} = \frac{RT}{30F}\ln K,$$

$$_0\varepsilon_C + \frac{RT}{2F}\ln\frac{c_{X_2}}{(c_{X'})^2} = {_0\varepsilon_B} + \frac{RT}{6F}\ln\frac{c_{XO_3'}\cdot(c_{H^\cdot})^6}{c_{X'}}, \text{ also } {_0\varepsilon_C} - {_0\varepsilon_B} = \frac{RT}{6F}\ln K.$$

Damit erhält man zwei Gleichungen zwischen ${_0\varepsilon_A}$, ${_0\varepsilon_B}$, ${_0\varepsilon_C}$ und K. In diesen sind ${_0\varepsilon_A}$ und ${_0\varepsilon_C}$ experimentell bestimmbar. ${_0\varepsilon_A}$ ergibt sich aus den Potentialen, welche an Lösungen wechselnder Konzentration von freier HXO_3 und freiem X_2 für Brom und Jod erfahrungsgemäß bestimmbar sind; ${_0\varepsilon_A}$ wurde für Bromat $= +1{,}487$, für Jod $= +1{,}177$ Volt gegen die Wasserstoffelektrode gefunden; ${^0\varepsilon_C}$ ist das elektrolytische Potential der Halogene. ${_0\varepsilon_B}$ ist unmittelbar nicht zu bestimmen, weil XO_3' und X' in saurer Lösung sich stets unter Verschwinden mindestens der einen dieser Ionenarten bis auf analytisch nicht mehr zu ermittelnde Beträge zu freiem Halogen umsetzen[1]). Der aus ${_0\varepsilon_A}$ und ${_0\varepsilon_C}$ berechnete Wert von K stimmt für Jodat mit dem analytisch ermittelten bestens überein; für Bromat hat sich ein Weg zur analytischen Verfolgung noch nicht ergeben, man ist auf die elektrochemische Bestimmung angewiesen. Für Chlorat ist mittelbar der Wert auch annähernd festgestellt worden. Die so für 25° gefundenen Beträge von K, ausgedrückt in Mol/Liter, und die daraus für $^1/_1$-normale Halogenidlösungen im Gleichgewicht mit der Sättigung an freiem Halogen möglichen Konzentrationen von XO_3' sind die folgenden:

$$K_{ClO_3', Cl', Cl_2} = 5{,}9\cdot 10^{-12};\quad c_{ClO_3'} = 0{,}7\cdot 10^{-2},$$
$$K_{BrO_3', Br', Br_2} = 7{,}3\cdot 10^{-34};\quad c_{BrO_3'} = 2{,}1\cdot 10^{-5},$$
$$K_{JO_3', J', J_2} = 2{,}8\cdot 10^{-46};\quad c_{JO_3'} = 1{,}3\cdot 10^{-8}.$$

Das Vorhandensein dieser Gleichgewichte lehrt, daß, wenigstens in der Nähe solcher Konzentrationsverhältnisse, in denen sie sich in meßbarem Maße einstellen können, wohl auch der Uebergang des einen Systems in das andere unter den geringen, dann waltenden Triebkräften ein unmittelbarer sein kann, daß dann auch ein Vorgang wie $3X_2 + 3H_2O \rightarrow 6H^\cdot + XO_3' + 5X'$ ohne Zwischenstufen sich abspielen kann. Nach alledem, was wir über diesen Vorgang wissen, dürfte dies höchstens beim Jodat, und zwar auch nur ganz nahe am Gleichgewicht, also überhaupt nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit, eintreffen[2]). In allen anderen, vom Gleichgewicht hüben oder drüben irgend erheblich entfernten Ausgangssystemen, d. h. praktisch ganz allgemein, werden aber die rascher entstehenden Zwischenstufen auftreten und die dann eindeutig verlaufenden Vorgänge der Halogenatentstehung bzw. der Halogenatreduktion ihrem ganzen Gange nach überwiegend bestimmen.

Bei der Einwirkung der Halogene auf Hydroxylionen entsprechen, wie oben erwähnt, die Hypohalogenite einer ersten, mit einem Mindestverlust an freier Energie entstehenden Reaktionsstufe, und die Halogenate bezeichnen eine weitere Stufe auf dem Wege solchen Energieaustrittes; seinen höchsten Betrag erreicht aber der Energieaustritt erst in der Entstehung von Halogenid und freiem Sauerstoff. Auch diese Stufe kann unmittelbar aus dem Hypohalogenit hervorgehen:

$$2\,OX' \rightarrow 2X' + O_2. \qquad (15)$$

Doch vollzieht sich dieser Zerfall gewöhnlich weit langsamer als die Halogenatbildung und begleitet diese höchstens als geringfügiger Nebenvorgang. Er kann

---

[1]) Man kann dieses Verfahren allgemein anwenden, wenn K bekannt ist, um gar nicht oder nur unsicher bestimmbare Potentiale zu berechnen, bzw. ausgeführte Messungen zu kontrollieren; vgl. R. Luther, Z. Elektroch. **8**, 601 (1902).

[2]) Vgl. A. Skrabal, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **120**, 609 (1911).

aber durch gewisse Oxyde, wie die des Kobalts, Nickels, Kupfers, Eisens u. a., oder durch Platinschwarz in erheblichem Maße katalytisch beschleunigt werden, unter Umständen, wie durch Kobaltoxyd, so stark, daß er weit schneller als die Halogenatbildung verläuft und zu sehr raschem Verbrauch des Hypohalogenits führt.

3. Allgemeine Theorie der Elektrolyse von Halogenidlösungen.

a) Mitwirkung der Hydroxylionen.

Bei der Elektrolyse von Halogenidlösungen besteht, wie wir sahen, nach dem Anodenpotential der primäre Anodenvorgang in der Abscheidung der freien Halogene. Diese müssen, da sie in wässeriger Lösung auftreten, alsbald in die ja sehr schnell sich einstellenden Gleichgewichte mit den Hydroxylen des Wassers treten. Wie die Tabelle auf S. 653 lehrt, wird insbesondere das Chlor dabei in nicht zu vernachlässigendem Umfange unterchlorige Säure und etwas Hypochlorit geben nach den Gleichungen:

$$\left\{\begin{array}{l} Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl' \\ HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O \end{array}\right\} \qquad (8a)$$

Nicht ganz ausgeschlossen ist die Möglichkeit, daß die in diesen Gleichgewichten auftretenden Mengen von $HOCl$ und ClO' etwa neben dem Chlor durch primäre Anodenvorgänge wie:

$$Cl' + OH' + 2\oplus \rightarrow HOCl \qquad (16)$$

$$Cl' + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow ClO' + H_2O \qquad (17)$$

entstehen; freilich, nur wenn sie schneller hierdurch als rein chemisch durch die Wirkung des Chlors auf das Wasser sich bilden könnten, würde solche Möglichkeit merklich zutreffen können. Zurzeit haben wir kein Mittel, darüber zu entscheiden; wir dürfen daher bei der ersten einfacheren Vorstellung bleiben. Von Wichtigkeit ist vor allem, daß die Gleichgewichte (8a) an einer Chlor entwickelnden Anode stets in dem durch die hier herrschende Cl'- und OH'-Konzentration bedingten Umfange sich einstellen.

Es könnte in der an der Anode auftretenden wässerigen Lösung der freien Halogene außer dem Halogen-Hypohalogenitgleichgewicht theoretisch auch das Halogen-Halogenatgleichgewicht in Betracht kommen. Dieses stellt sich aber, wie wir sahen, im Gegensatz zu jenem nur äußerst langsam ein; am schnellsten noch, wenn auch immer noch träge, erfolgt dies für das Jod-Jodatgleichgewicht. Die sehr kleinen, in diesem z. B. in einer $^1/_1$-n-KJ-Lösung neben freiem Jod auftretenden Mengen von Jodation könnten also erst im Laufe einer über geraume Zeit fortgesetzten Elektrolyse sich einstellen, würden also einem ganz verschwindenden Bruchteil des abgeschiedenen Jods entsprechen. Noch mehr wäre letzteres bei den anderen Halogenen der Fall. Auch hier besteht freilich die Möglichkeit, daß der Strom selbst das Halogen-Halogenatgleichgewicht einstellt; Jodat könnte er z. B. nach

$$J' + 6\,OH' + 6\oplus \rightarrow JO_3' + 3\,H_2O \qquad (18)$$

erzeugen. Ein solcher Vorgang ist gewiß nicht von vornherein auszuschließen; oben haben wir ihn schon als Vorgang B als einen der Vorgänge erwähnt, auf denen man sich das Jod-Jodatgleichgewicht beruhend denken kann; in Betracht könnte er freilich nur kommen, wenn er rascher als die rein chemische Einstellung das Gleichgewicht herstellte. Erwägt man aber, daß dieser Vorgang eine elektrolytische Oxydation von Jodion zu Jodation bedeuten würde, alle rein chemisch verlaufenden Oxydationen des Jodions aber zum freien Jod, oder vielleicht primär

zum Hypojodit, niemals aber zu Jodat führen[1]), so wird es höchst unwahrscheinlich, daß ein der Gleichung (18) entsprechender Vorgang neben der Entladung von Jodion einen irgend merklichen Umfang annehmen kann. Noch weit geringer müßte die Geschwindigkeit der entsprechenden Bromat- oder gar der Chloratbildung werden, von denen ja überhaupt nur die letztere nach der Tabelle auf S. 659 im Gleichgewicht neben freiem Chlor einen nennenswerten Umfang annehmen könnte. Es darf also als ausgeschlossen bezeichnet werden, daß eine elektrolytische Halogenatbildung im Sinne von Gleichung (18) einen irgend merklichen Teil des Anodenvorganges auf sich lenken könnte, und daß überhaupt das Halogen-Halogenatgleichgewicht bei den Anodenvorgängen in wässerigen Halogenidlösungen eine Rolle zu spielen vermöchte. Eine Halogenatbildung bei der Elektrolyse solcher Lösungen werden wir kaum anders als auf dem Wege über das Hypohalogenit erwarten dürfen.

Die primären Anodenvorgänge können nun entweder dauernd unbeeinflußt oder beeinflußt durch die Kathodenvorgänge sich abspielen. Ein solcher Einfluß ist dadurch möglich, daß an der Kathode bei der Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalihalogeniden Hydroxyde entstehen. Tritt er ein, so bildet sich durch die Wechselwirkung von kathodischem Hydroxyd und anodischem Halogen Hypohalogenit bzw. aus diesem Halogenat; bleibt jener Einfluß aber aus, so liefert der Strom an der Anode wesentlich freies Halogen. Letzteres erfolgt also, wenn an der Kathode das dem Halogenion in der Lösung gegenüberstehende Kation in den Elementarzustand übergeführt wird, z. B. bei der Elektrolyse der Halogenwasserstoffsäuren oder von Schwermetallhalogeniden, wie Nickelchlorid, Zinkbromid, oder endlich auch bei der Elektrolyse der Alkali- oder Erdalkalihalogenide, wenn bei ihr für vollständige Fernhaltung des kathodischen Hydroxyds aus der Anodennähe Sorge getragen wird.

Diese Verhältnisse gestalten sich sehr einfach; gewisse Besonderheiten ergeben sich bei ihnen nur dadurch, daß auch hier bei verdünnteren Chlorid- oder Salzsäurelösungen die mit dem freien Halogen unter dem Einfluß des Wassers im Gleichgewicht stehenden unterchlorigsauren Verbindungen etwas Chloratsauerstoff als Nebenprodukt bilden können. Hiervon wird bei der näheren Erörterung der Chloridelektrolyse die Rede sein.

b) Allgemeiner Verlauf der Entstehung von Hypohalogenit und Halogenat bei der Elektrolyse von Halogeniden.

Wird eine neutrale Alkalihalogenidlösung in solcher Weise elektrolysiert, daß der an der Kathode sich entwickelnde Wasserstoff keinerlei Hindernis findet, das zugleich mit ihm entstehende Alkali im Elektrolyten zu verteilen, tauchen also z. B. Kathode und Anode unmittelbar einander gegenüber in den Elektrolyten, so liefert die Kathode genau 2 Aequivalentgewichte Alkali zur Wechselwirkung mit 1 Molekel anodisch frei gewordenen Halogens. Dadurch entsteht im Elektrolyten Hypohalogenit bzw. unterhalogenige Säure, und zwar treten diese untereinander in die Gleichgewichte (8) ein. Da aber die zur Reaktion erforderlichen Stoffe räumlich getrennt auftreten, müssen auch an verschiedenen Stellen des Elektrolyten verschiedene Gleichgewichte sich ausbilden. Diese werden in der Anodennähe zugunsten des freien Halogens und der unterhalogenigen Säure, nahe an der Kathode zugunsten freien Alkalis und des Hypohalogenits verschoben sein und zwischeninne das beim Zusammentreffen von $X_2 + 2\,MOH$ zu erwartende System enthalten, d. h. bei Chlorid lediglich Hypochlorit, bei Bromid das etwas stärker als jenes hydrolysierte Hypobromit und bei Jodid freies Jod neben wenig unterjodiger Säure und noch weniger Hypojodit und daneben freies Alkali.

---

[1]) F. Foerster und K. Gyr, Z. Elektroch. **9**, 1 (1903); W. Bray, Z. phys. Ch. **54**, 467 (1906).

Damit ist, mindestens in der Anodennähe, die Möglichkeit der rein chemischen oder, wie man es gewöhnlich bei der Elektrolyse bezeichnet, der sekundären Halogenatbildung gegeben.

Wo diese so leicht und rasch wie bei den Jodverbindungen eintritt, wird sie auch bei der Elektrolyse alsbald, und zwar im ganzen Elektrolyten, von statten gehen, und nur sehr geringe Mengen von unterjodigsauren Verbindungen werden im Gleichgewichte mit freiem Jod und Alkali im Elektrolyten bleiben.

Bei der beschränkten Geschwindigkeit aber, mit welcher die Bromat- und zumal die Chloratbildung vor sich geht, müssen bei der Bromid- und Chloridelektrolyse wachsende Mengen Hypohalogenit im Elektrolyten bleiben. Die schon bei Beginn der Elektrolyse unmittelbar an der Anode zwischen dem frei gewordenen Halogen und HOX und XO' entstandenen Gleichgewichte werden im Verlauf der Elektrolyse von dieser immer reichlicher zugunsten dieser Stoffe verschoben. In dem Maße, wie während der Elektrolyse die Anionen XO' bis an die Anode vordringen, wird sich durch die mit den XO' im Gleichgewicht (7) stehenden OH' in der Nähe der Anode auch Gleichgewicht (5)

$$X_2 + OH' \rightleftarrows X' + XOH$$

zugunsten der unterhalogenigen Säure verschieben, um so mehr wird von der durch eine bestimmte Stromstärke freigemachten Halogenmenge hier in jedem Augenblick zur Bildung von unterhalogeniger Säure wieder verbraucht werden.

Da nun das Anodenpotential, solange es ein reversibles ist, durch die unmittelbar an der Anode herrschende Konzentration des freien Halogens mitbestimmt wird, so muß es bei konstanter Stromstärke eine kleine Verringerung erfahren in dem Maße, wie die Hypohalogenitkonzentration im Elektrolyten zunimmt. Die Erfüllung dieser Forderung der Theorie kann, nach dem oben Gesagten, nur an einer frisch platinierten oder kathodisch vorpolarisierten Anode erwartet werden, solange sie sich noch nicht erheblich mit Sauerstoff beladen hat.

In der Tat konnte, wie Kurve I in Fig. 127 (S. 648) lehrt, bei der Elektrolyse einer neutralen Chloridlösung in deren erstem Anfange unter günstig gehaltenen Arbeitsbedingungen dieses Sinken des Anodenpotentials festgestellt werden. Gleiches zeigt sich an einer von vornherein sauerstoffreien, platinierten Anode auch in neutraler Bromidlösung, nur dauert hier, der weit geringeren anodischen Sauerstoffentwicklung gemäß, die Erniedrigung des Anodenpotentials länger als dort.

Reichert sich Hypochlorit oder Hypobromit im Elektrolyten immer mehr an, so müßte, weil durch das freie Halogen und die unterhalogenige Säure von der Anode her dauernd Anlaß zur Halogenatbildung gegeben ist, schließlich deren Geschwindigkeit so weit wachsen, daß das Hypohalogenit in dem Maße, wie es entsteht, sekundär in Halogenat übergeht. Die Konzentration des Hypohalogenits kann also auch in neutraler Chlorid- oder Bromidlösung nicht beliebig wachsen, sondern muß später oder früher stationär werden, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Hypohalogenit in Halogenat übergeht, wie aus dem vom Strom entladenen Halogen entsteht. Es erhebt sich nun die Frage, ob in Wirklichkeit stets dieser Punkt erst dann erreicht wird, wenn die Geschwindigkeit der chemischen Halogenatbildung, Vorgang (9), dieser Bedingung genügt, oder ob etwa durch die Elektrolyse selbst neue Möglichkeiten für den Uebergang der Hypohalogenite in Halogenate geschaffen werden. Wäre das erstere der Fall, so müßte die Hypohalogenitkonzentration, bei der sich der stationäre Zustand einstellt, unter sonst gleichen Bedingungen von Jodid zum Bromid und zum Chlorid sehr stark ansteigen, entsprechend den großen Unterschieden in der Umwandlungsgeschwindigkeit der entsprechenden Hypohalogenite. Tatsächlich findet man das nur bei einem Vergleich der Elektrolyse von Alkalijodid und -bromidlösungen; in Chloridlösungen aber ist die im stationären Zustande auftretende

Hypohalogenitkonzentration wieder sehr viel kleiner als unter entsprechenden Bedingungen in Bromidlösungen. Es müssen also durch die Elektrolyse noch weitere Uebergangsmöglichkeiten der Hypohalogenite in Halogenate geschaffen werden, die namentlich bei den Hypochloriten sich geltend machen. Um diese kennen zu lernen, muß man das Verhalten der Hypohalogenite bei der Elektrolyse erforschen.

c) Elektrolyse der Hypobromite und Hypochlorite sowie der unterchlorigen Säure.

Eine Hypojoditlösung ist viel zu unbeständig, um eine Untersuchung ihres Verhaltens bei der Elektrolyse zu erlauben. Die große Geschwindigkeit, mit welcher sie von selbst Jodat bildet, macht es unwahrscheinlich, daß eine wesentliche unmittelbare Mitwirkung der Elektrolyse bei der Jodatbildung in Frage kommt, sofern die Möglichkeit für das Auftreten von merklichen Mengen von Hypojodit vorliegt.

Eine (fast bromidfreie, durch freies Alkali 0,9-normale, nach ihrem O-Gehalt 0,18-molare) Hypobromitlösung[1]) gibt, in einer als Diaphragma dienenden, die Anode enthaltenden Tonzelle elektrolysiert, Sauerstoff, von dem aber ein erheblicher Teil (etwa $^1/_2$ bzw. $^2/_3$) an platinierter bzw. glatter Anode zur Oxydation des Hypobromits zu Bromat verbraucht wird. Die dabei verschwindenden Mengen von Hypobromit und von anodischem Sauerstoffgas sowie die entstehenden Bromatmengen stehen in dem durch die Gleichung

$$BrO' + 2\,O \rightarrow BrO_3' \qquad (18)$$

verlangten Mengenverhältnis. Es wird also BrO', sofern dieses Ion, wie hier in der alkalischen Lösung, an eine Sauerstoff entwickelnde Anode gelangt, durch primäre elektrolytische Oxydation in BrO_3' verwandelt.

Wenn bei der Elektrolyse einer neutralen Bromidlösung wegen der erheblichen Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung eine beliebige Steigerung des Hypobromitgehaltes der Lösung nicht erreicht werden kann, so kann man dazu also auch durch einen Alkalizusatz zum Elektrolyten nicht gelangen, da dann die primäre Oxydation das Hypobromit beseitigen muß.

Einer ähnlichen Oxydation, der primären Chloratbildung, kann auch das Hypochlorit in alkalischer Lösung unterliegen[2]). An einer kathodisch vorpolarisierten, platinierten Anode wird eine 1,0-n-alkalische 0,245-molare Lösung dieses Salzes vom Strome freilich nicht verändert: es entweicht nur Sauerstoff. Benutzt man aber eine anodisch vorpolarisierte, platinierte Anode, so wird eine 1,0-n-alkalische, 0,48-molare Hypochloritlösung bei $D_A = 0{,}008$ Amp./qcm bei gewöhnlicher Temperatur mit 23 bis 28 % Stromausbeute nach

$$ClO' + 2\,O \rightarrow ClO_3' \qquad (19)$$

oxydiert, ohne daß eine Nebenreaktion eintritt. Man bemerkt die Parallele zur rein chemischen Oxydierbarkeit von Hypobromit und Hypochlorit durch die entsprechenden unterhalogenigen Säuren, da bei den oben angeführten Versuchen das Hypobromit trotz weit geringerer Konzentration mit fast doppelt so hoher Stromausbeute als das Hypochlorit in den eben erwähnten Versuchen oxydiert wurde.

Wesentlich verändern sich aber die Erscheinungen, wenn man die Elektrolyse einer alkalischen Hypochloritlösung an glatter Platinanode vornimmt[3]). Auch an dieser wird in 1,0-n-alkalischer etwa 0,5-molarer Hypochloritlösung bei $D_A = 0{,}008$ Amp./qcm etwa die Hälfte der der Stromstärke entsprechenden Menge

[1]) H. KRETZSCHMAR, Z. Elektroch. **10**, 808 (1904).
[2]) Nach Versuch von O. JENSEN aus dem Dresdener Laboratorium 1911.
[3]) F. FOERSTER und E. MUELLER, Z. Elektroch. **8**, 668 (1902).

Sauerstoff verbraucht, es verschwindet Hypochlorit und entsteht Chlorat. Die Mengen des Sauerstoffes, welche diesen drei verschiedenen Formen seines Auftretens entsprechen, stehen aber nicht mehr wie vorher im Verhältnis 2 : 1 : 3, sondern die Menge des verschwundenen Hypochloritsauerstoffes ist jetzt im Vergleich zu der des entstandenen Chloratsauerstoffes etwa doppelt so groß als es Vorgang (19) verlangen würde. Zugleich zeigt sich aber, daß neben dem Chlorat an der Anode aus dem Hypochlorit jetzt auch erhebliche Mengen von Chlorid entstehen, daß also nun zugleich ein Reduktions- und ein Oxydationsprodukt sich bilden. Daraus folgt, daß bei der Hypochloritelektrolyse die Chloratbildung ganz ähnlich wie bei dem rein chemischen Vorgang auch ohne äußere Sauerstoffzufuhr lediglich auf Kosten des verschwindenden Hypochloritsauerstoffes vor sich gehen kann. Zur Deutung dieser Erscheinung gelangt man durch die Vorstellung, daß die ClO' an der Anode zur Entladung kommen und im entladenen Zustande, ähnlich wie man es gewöhnlich für entladene Anionen von Sauerstoffsalzen annimmt, Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzen und dabei zugleich in das stabilere System übergehen:

$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 6\,H^{\cdot} + 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,O. \qquad (20)$$

Ein solcher Vorgang würde Gleichheit zwischen verschwundenem Hypochlorit- und entstehendem Chloratsauerstoff voraussetzen. Da aber die entstehenden Cl' sicherlich an den Entladungsvorgängen teilnehmen und dadurch Hypochlorit zurückbilden, andererseits auch Vorgang (19) jetzt gewiß nicht ganz ausgeschaltet ist, so sind die tatsächlich beobachteten Mengenverhältnisse nur zu erwarten.

Ganz frei von Vorgang (19) findet Vorgang (20) bei der Elektrolyse der freien unterchlorigen Säure statt, wenn man deren Lösung zwecks Verbesserung ihrer Leitfähigkeit mit Phosphorsäure versetzt, und sie wieder durch ein Diaphragma von der Kathode trennt. Es entsteht, und zwar an glatter wie an platinierter Anode, Chlorsäure, und es entweichen Sauerstoff und Chlor, und die Mengen Chlor und Chlorsäure stehen unter sich und zu den Mengen verschwundener unterchloriger Säure in den der Gleichung (20) entsprechenden Verhältnissen, wenn man gemäß der Lage des Anodenpotentials bei diesen Elektrolysen annimmt, daß alle entstehenden Cl' alsbald zu freiem Chlor entladen werden. Hierdurch ist das Auftreten eines Vorganges, wie er der Gleichung (20) entspricht, erwiesen; er wird als anodische Chloratbildung bezeichnet. Sie ist durch Sauerstoffentwicklung, die primäre Chloratbildung durch Sauerstoffverbrauch gekennzeichnet. Die anodische Chloratbildung ist für das Schicksal einer Hypochloritlösung bei etwa eintretender Elektrolyse um so ausschließlicher bestimmend, je mehr in ihr unterchlorige Säure vorwaltet, während in alkalischer Lösung und an platinierter Anode das Hypochlorit wohl vor allem der primären Chloratbildung unterliegen dürfte.

Daß auch eine anodische Bromatbildung eintritt, ist nicht ausgeschlossen, wenngleich ihr Nachweis noch nicht gelungen ist; sollte sie stattfinden, so dürfte sie ein Nebenvorgang sein, wie es bei der im Vergleich zum Verhalten des Hypochlorits größeren Geschwindigkeit der primären Bromatbildung in alkalischen und der sekundären in schwach saurer Lösung zu erwarten ist.

Die auf das Hypochlorit einwirkenden elektrochemischen Vorgänge können, wie aus den vorstehenden Angaben schon folgt, neben der Chlorentladung, also bei der Chloridelektrolyse, stattfinden und werden daher das Anwachsen der Hypochloritkonzentration bei dieser beschränken, welches sonst, wenn es allein durch die verhältnismäßig langsame chemische Chloratbildung weiter umgewandelt würde, hierbei recht reichlich entstehen müßte.

Es bestehen nun aber für das Hypochlorit außer dem Uebergange in Chlorat nach dem, was im vorigen Abschnitte dargetan wurde, noch zwei weitere Möglichkeiten, sich weiter umzuwandeln: es kann nach Vorgang (11) chlorigsaures

Salz geben oder nach Vorgang (15) unter Sauerstoffentwicklung zerfallen. Ersterer Vorgang tritt, wie wir sahen, nur in alkalischer Lösung ein, und dort unterliegt das chlorigsaure Salz weit schneller als das Hypochlorit selbst der Oxydation. Hiernach ist das Auftreten chlorigsaurer Salze höchstens in alkalischer Lösung zu erwarten, aber zugleich ist es sehr unwahrscheinlich, daß hier, wo schon das Hypochlorit der anodischen Oxydation unterliegt, mehr als Spuren von etwa auftretendem chlorigsaurem Salz der sofortigen Weiteroxydation entgehen sollten. Tatsächlich hat sich weder bei der Elektrolyse einer alkalischen Hypochloritlösung noch bei der einer alkalischen Chloridlösung das Auftreten auch nur von Spuren chlorigsaurer Salze nachweisen lassen, dagegen wird absichtlich einer Chloridlösung zugesetztes chlorigsaures Salz rasch und restlos vom Strome zu Chlorat oxydiert[1]).

Der Zerfall des Hypochlorits unter Sauerstoffentwicklung könnte schon eher eine größere Rolle spielen, da er, wie oben bemerkt, durch Platinschwarz katalytisch beschleunigt wird. Diese Wirkung ist freilich keine sehr starke, und es haben die darüber angestellten Versuche ergeben, daß selbst unter den für diese katalytische Betätigung günstigsten Bedingungen an platinierten Anoden der Vorgang: $2\,NaOCl \rightarrow 2\,NaCl + O_2$ keinen, im Vergleich z. B. zu Vorgang (20), merklichen Anteil am Verbrauch des vom Strome erzeugten Hypochlorits nimmt. Viel stärker katalysierend als Platinschwarz wirkt aber vor allem Kobaltoxyd auf jenen Vorgang ein; benutzt man eine mit Kobaltoxyd überzogene Platinanode, wie man sie leicht durch Elektrolyse einer verdünnten Kobaltchloridlösung erhält, in einer neutralen Natriumchloridlösung, so kann daher jetzt fast die gesamte Stromarbeit in der Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes bestehen und die Chloratbildung ausbleiben, wobei sich das Anodenpotential bei $D_A =$ 0,013 Amp./qcm in 4,34-*n*-*NaCl* auf $\varepsilon_h = 1{,}33$ bis 1,35 Volt einstellt, während das Chlorpotential in dieser Lösung = 1,34 Volt ist. Das beobachtete Anodenpotential reicht also völlig zur Chlorentladung aus. Es tritt dabei Aehnliches ein wie dann, wenn man Chlor bei Gegenwart von Kobaltoxyd in Natronlauge leitet, wobei auch vornehmlich Sauerstoff entsteht. Ebenfalls beträchtlich, wenn auch nicht ganz so energisch wie an Kobaltoxyd, wird der Zerfall des Hypochlorits in Sauerstoffgas und Chlorid durch Elektroden aus Eisenoxyduloxyd begünstigt[2]).

Von den für das Hypochlorit möglichen chemischen Umwandlungen kommt also, wenn man von den zuletzt erwähnten Elektroden absieht, bei der Elektrolyse von Chloridlösungen allein die Chloratbildung in Betracht. Von den anderen Hypohalogeniten dürfte, auch ohne daß bisher besondere Untersuchungen in dieser Richtung vorliegen, wohl Entsprechendes gelten.

d) Allgemeine Bemerkungen.

Bei der Elektrolyse von Alkalihalogenidlösungen gibt somit das anodisch primär entstehende Halogen im Elektrolyten zunächst stets Hypohalogenit. Dies kann sich dabei aber nur in beschränktem Maße ansammeln und geht während des Stromdurchganges bald und auf verschiedenen Wegen in Halogenat über.

---

[1]) W. Oechsli, Z. Elektroch. **9**, 822 (1903); P. Dolch, Dissert. Dresden 1912; F. Foerster, Z. Elektroch. **23**, 147 (1917). Die entgegenstehenden Angaben der Literatur, nach denen das bei der Elektrolyse alkalischer Chloridlösungen entstehende Chlorat chlorithaltig sein soll (B. Carlson, Chem.-Ztg. 1908, 633) beruhen darauf, daß zumal das technische Chlorkalium bromhaltig ist, und das aus diesen entstandene Bromat mit Chlorit verwechselt wurde; vgl. H. Klopstock, Chem. Ztg. 1909, 21. Vgl. hierzu auch das D. R. P. 274471 der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, in welchem ein Verfahren beschrieben wird, elektrolytisch hergestelltes Chlorat durch Behandlung mit Schwefelalkalien von Bromat zu reinigen.

[2]) A. Brochet, Bull. Soc. Chim. (3) **23**, 611, Compt. rend. **130**, 1624 (1900); F. Foerster und E. Mueller, Z. Elektroch. **8**, 521 (1902) und **9**, 205 (1903); A. Tenne, Dissert. Dresden 1913, S. 61 ff.; E. Renschler, Dissert. Stuttgart 1911; B. Young, Dissert. Dresden 1911, S. 41 ff.

Die Halogenate können weiterhin vom Strome zu Perhalogenaten oxydiert werden (vgl. Kap. 15, 2, d); aber dieser Anodenvorgang findet nur in sehr geringem Umfange oder gar nicht statt, solange noch größere Mengen von Halogenid anwesend sind. Unter dieser Voraussetzung sind die Halogenate die Hauptprodukte der Elektrolyse der Alkalihalogenide, wofern nicht anodische und kathodische Produkte voneinander getrennt gehalten werden.

Der Weg, auf welchem Halogenate elektrolytisch entstehen, ist durchaus analog dem, auf welchem sie sich rein chemisch bilden, also derjenige durch die Hypohalogenite. Dabei ist, wie wir oben schon bemerkten, mit dem stufenweisen Fortschreiten vom Halogen zum Halogenat auch ein stufenweiser Austritt von freier chemischer Energie verbunden. Man könnte nun fragen, warum es bei der Elektrolyse notwendig ist, daß das Anodenpotential erst die Höhe ersteigt, die es zur Abscheidung des freien Halogens bedarf, wenn dieses doch im Verlaufe der Elektrolyse, sofern sich ihm Hydroxylionen in genügender Menge bieten, freiwillig diese Energiehöhe wieder verläßt und unter Energieaustritt Hypohalogenit und Halogenat bildet, bzw. warum sechs Halogenionen erst entladen werden müssen, wenn bei der Halogenatbildung fünf von ihnen in den Ionenzustand zurückkehren. Ein solcher großer Umweg ließe sich vermeiden, wenn namentlich in alkalischer Lösung, etwa von Cl', die oben schon erörterten Elektrodenvorgänge

$$Cl' + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow ClO' + H_2O \qquad (17)$$

$$Cl' + 6\,OH' + 6\oplus \rightarrow ClO_3' + 3\,H_2O \qquad (18)$$

unmittelbar zu Halogensauerstoffverbindungen führten. Von diesem würde der letztere z. B. in einer in bezug auf Cl' und OH' $^1/_1$-normalen Lösung bei reversiblem Verlaufe ein bei etwa $\varepsilon_h = +0{,}69$ Volt[1]) liegendes Anodenpotential verlangen, und auch das Potential für Vorgang (17) dürfte nicht fern von diesem Betrage liegen. Könnte Vorgang (18) sich mit großer Geschwindigkeit abspielen, so würden Cl' die OH'-Entladung beträchtlich depolarisieren, und es bedürfte zur Chloratgewinnung nicht erst der Entladung der Cl' zu freiem Chlor. Es wurde nun aber gerade mit Rücksicht auf diese wichtige theoretische Frage oben eingehend dargetan, daß in Wirklichkeit ein Vorgang im Sinne von Gleichung (18) eine so ungemein geringe Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, daß er keine merkliche Stromstärke auf sich lenken kann. Soll diese durch die Elektrode gehen, so müssen einigermaßen schnell verlaufende elektrochemische Vorgänge eintreten; das sind im oben gedachten Falle aber erst die Sauerstoffentwicklung bzw. die Entladung der freien Halogene.

Man darf dieser Ueberlegung nicht entgegenhalten, daß in alkalischer Lösung die Bildung von Halogenwasserstoffverbindungen tatsächlich schon bei Potentialen erfolgt, die etwas weniger positiv sind als die Halogenpotentiale. So entstehen an platinierter Anode in $^1/_1$-n-alkalischer Lösung z. B.[2])

Jodsauerstoffverbindungen in 1-n-KJ bei $D_A = 0{,}002$ Amp./qcm bei $+0{,}40$ Volt mit 100 % Stromausbeute;

Bromsauerstoffverbindungen in 3,5-n-$NaBr$ bei $D_A = 0{,}008$ Amp./qcm bei $+0{,}80$ Volt mit 60 % Stromausbeute;

Chlorsauerstoffverbindungen in 3,6-n-$NaCl$ bei $D_A = 0{,}01$ Amp./qcm bei $+1{,}02$ bis 1,23 Volt mit 3 % Stromausbeute.

---

1) Nach J. Sand, Z. phys. Ch. **50**, 479 (1905) und V. Sammet, ebenda **53**, 683 (1905) ist für den Vorgang $Cl' \rightarrow ClO_3'$ das Potential $\varepsilon_h = +1{,}51 + \frac{RT}{6F} \ln \frac{(c_{H\cdot})^6 \cdot c_{ClO_3'}}{c_{Cl'}}$ berechnet.

2) F. Herrschel, Dissert. Leipzig 1912, S. 67; F. Foerster und J. Yamazaki, Z. Elektroch. **16**, 334, Vers. 23; F. Foerster und E. Mueller, ebenda **9**, 201, Vers. 30.

Dabei sind es, zumal im Anfange, Hypohalogenite, die der Strom bildet. Die hier hervortretende depolarisierende Wirkung des Alkalis ist sehr viel geringer, als sie etwa für unmittelbare Halogenat- bzw. Hypohalogenitbildung zu erwarten wäre; andererseits ist sie aber auch nicht größer als bei reversibler Entladung von Halogenionen zu freiem Halogen hier leicht möglich erscheint. Denn dessen sehr rasche Wechselwirkung mit Alkali muß freiwerdendes Halogen sofort bis auf sehr kleine Konzentrationen verschwinden lassen und das zu dauernder Halogenentladung erforderliche Potential unter das Halogenpotential in entsprechendem Maße herabdrücken. Von den oben angeführten Werten sind die für Jod und Brom in lebhaft bewegtem Elektrolyten ermittelt; der erstere entspricht 10^{-8} Mol J_2/Liter, der letztere 10^{-12} Mol Br_2/Liter, Werte, die nach dem oben über die Gleichgewichte (8) für Jod und Brom Gesagten keine unwahrscheinlichen sind. Sollte also selbst Vorgang (17), über dessen Geschwindigkeit wir von vornherein noch nichts aussagen können, in obigen Fällen die Hypohalogenite erzeugt haben, so würden diese Bestimmungen doch besagen, daß, um ihm eine etwas größere Geschwindigkeit zu erteilen, immerhin ein solcher Spannungsanstieg notwendig ist, daß dabei auch schon Entladung der Halogenionen zu freiem Halogen möglich ist. Da wir nun aber wissen, daß diese sehr rasch vor sich gehen kann, werden wir auch nicht zweifeln dürfen, daß sie auch einen etwa eintretenden Vorgang (17) begleitet; die Annahme auch seiner Mitwirkung erscheint danach wenigstens als unnötig.

Die großen Reaktionswiderstände, welche sicherlich einer unmittelbaren Halogenatbildung und wahrscheinlich auch einer unmittelbaren Hypohalogenitbildung bei der Elektrolyse von Halogenidlösung entgegenstehen, sind also die Ursache, daß die elektrolytische Entstehung von Hypohalogenit und Halogenat gleich dem rein chemischen Prozeß vom freien Halogen ausgeht, also ihrem ganzen Verlaufe nach den rein chemischen Vorgängen analog ist. Der große Vorteil der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffverbindungen liegt also nicht in einer Energieersparnis gegenüber der rein chemischen Bildungsweise, sondern vielmehr in der großen Bequemlichkeit, mit welcher man mit Hilfe des Stromes die erforderlichen Ausgangsmaterialien, freies Halogen und Alkali, im richtigen Mengenverhältnis aus den in der Natur vorkommenden Halogenverbindungen, den Halogeniden, erzeugt. Ein weiterer erheblicher Vorteil ist der, daß die bei den Vorgängen, welche zu den Halogensauerstoffverbindungen führen, stets abfallenden Halogenide bei der Elektrolyse alsbald neues Ausgangsmaterial bilden. Man kann daher durch den Strom eine gegebene Halogenidmenge sehr weitgehend in Halogenat verwandeln. Aus diesem Grunde bietet die Elektrolyse den e i n f a c h s t e n Weg zur Herstellung der Halogenate.

e) Elektrolytische Reduktion der Halogensauerstoffverbindungen.

Die Vorteile der Elektrolyse erschienen in der ersten Zeit, als man dieses Gebiet bearbeitete, durch die starke Reduzierbarkeit der meisten Halogensauerstoffverbindungen an der Kathode in hohem Grade beeinträchtigt.

Bei der Chloridelektrolyse wird das Hypochlorit mit großer Leichtigkeit wieder reduziert, während das Chlorat, außer an Eisenkathoden, an denen es sehr leicht wieder Chlorid liefert (vgl. S. 585), in neutraler bzw. alkalischer Lösung der Reduktion widersteht. Wenn man auch durch Anwendung möglichst hoher kathodischer Stromdichten die Reduktion des Hypochlorits einschränken kann, so sind doch kathodische Stromverluste von 25 bis 30 % bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen auch auf diesem Wege nicht zu vermeiden[1]), welche, da sie sich auf das Ausgangsmaterial für das Chlorat erstrecken, auch dieses mit verhältnismäßig geringer Stromausbeute zu gewinnen erlauben.

[1]) Vgl. E. MUELLER, Z. anorg. Ch. 22, 47 ff. (1899).

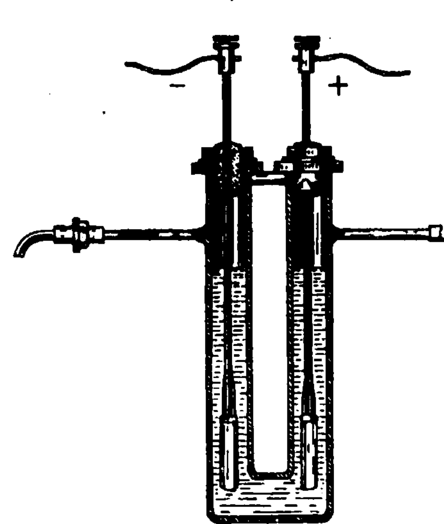
Noch größer erweist sich der Einfluß der Reduktion bei der Bromid- und Jodidelektrolyse, da hier auch Bromat und Jodat an allen Kathodenmaterialien leicht elektrolytisch reduziert werden. In dem Maße, als in der Lösung die Halogensauerstoffsalze sich anreichern, steigt an der Kathode der für ihre Reduktion zu Halogenid verbrauchte Stromanteil. Schließlich gelangt man zu einem stationären Zustande, in welchem an der Kathode genau so viel Halogensauerstoff wieder beseitigt wird, wie durch das an der Anode abgeschiedene Halogen erzeugt wird, in welchem also die Stromausbeute Null herrscht[1]).

Alle diese Schwierigkeiten waren mit einem Schlage beseitigt, als E. MUELLER im Chromatzusatz (S. 598) zum Elektrolyten das Mittel fand, die kathodische Reduktion aller durch die anodischen Vorgänge erzeugten Halogensauerstoffverbindungen praktisch auszuschließen. Dadurch war einerseits zuerst die Möglichkeit gegeben, die anodischen Vorgänge bei der Halogenidelektrolyse ohne Störungen durch die kathodischen Erscheinungen theoretisch kennen zu lernen, andererseits die großen Vorteile der Elektrolyse für die Darstellung der Halogenate uneingeschränkt auszunutzen, zumal das Chromat auf die anodischen Vorgänge ohne Wirkung bleibt: das Potential der Anode bei der Elektrolyse einer neutralen Chlornatriumlösung ist ganz das gleiche, ob die Lösung einen Chromatzusatz erhalten hat oder nicht[2]).

B. Anwendungen der Elektrolyse der Halogenverbindungen.

1. Darstellung von Fluor[3]).

Daß Fluor aus der wässerigen Lösung von Fluoriden elektrolytisch nicht dargestellt werden kann, weil statt seiner seine Umsetzungsprodukte mit dem Wasser entstehen, also Sauerstoff und Ozeon, wurde schon (S. 652) hervorgehoben. Doch gelang MOISSAN im Jahre 1886 die Abscheidung des bis dahin nicht isolierten elementaren Fluors durch Elektrolyse vollkommen wasserfreier Flußsäure, in welcher als Leitsalz saures Fluorkalium gelöst war. Wenngleich es sich hierbei nicht um Elektrolyse wässeriger Lösungen handelt, sei das Verfahren doch wegen seiner hohen Bedeutung hier geschildert.



Figur 129.

Das Ausgangsmaterial ist ganz trockenes saures Fluorkalium $KHFl_2$. Durch Destillation in einem Platinapparat wird daraus wasserfreie Flußsäure dargestellt. Von dieser schon bei 19° siedenden, stark wasseranziehenden und daher vorsichtig zu handhabenden Flüssigkeit werden als Lösungsmittel 200 ccm benutzt und 60 g $KHFl_2$ darin gelöst. Die Elektrolyse geschieht in einem etwa 300 ccm fassenden U-Rohr aus Kupfer[4]) (Fig. 129), welches sich unter dem Einfluß des freien Fluors mit einer ganz dichten und festhaftenden Schicht von Fluorkupfer überzieht und dadurch unangreifbar wird,

---

[1]) Z. Elektroch. 7, 509 (1901).
[2]) A. TENNE, Dissert. Dresden 1913, S. 44 ff.
[3]) H. MOISSAN, Das Fluor und seine Verbindungen, deutsch von TH. ZETTEL, Berlin (1900) bei M. Krayn; O. RUFF, Chemie des Fluors, Berlin 1920 bei Jul. Springer.
[4]) Compt. rend. 128, 1543 (1899). Eine andere Apparatur, in der zwischen Elektroden aus Acheson-Graphit geschmolzenes Kaliumbifluorid elektrolysiert wird, wird beschrieben von F. MEYER und W. SANDOW, Ber. d. D. Chem. Ges. 54, 759 (1921).

während Platingefäße nicht völlig widerstandsfähig sind. Als Elektroden dienen Platiniridiumbleche (ebenso gut oder besser auch reine Platinbleche), welche zu nach vorn geöffneten Zylindern aufgerollt sind. Ihre Zuleitungen sind in die zum Verschluß der Rohrenden dienenden Verschraubungen durch Pfropfen aus Flußspat eingepaßt, welche wiederum mit dünnem Platinblech umwickelt sind. Der Elektrolyt ist noch ziemlich schlecht leitend, zumal er wegen der leichten Verdampfung des Fluorwasserstoffs bei niederer Temperatur gehalten werden muß, was MOISSAN durch ein Bad von flüssigem Chlormethyl (Sdp. —23,7°) erreicht. Man braucht daher etwa 50 Volt, um 15 Ampere durch die Flüssigkeit zu leiten. Das aus dem Anodenschenkel entweichende Fluor tritt zunächst durch ein mittels Alkohol und fester Kohlensäure gekühltes Platingefäß, in welchem der größte Teil des mitgerissenen Fluorwasserstoffs niedergeschlagen wird, und wird von den letzten Spuren desselben durch Ueberleiten über *NaFl* befreit. Hierauf kann man das schwach hellgrüne Fluorgas ohne Bedenken in ganz trockenen Glasgefäßen aufsammeln.

2. Elektrolyse von Alkalichloriden; Darstellung von Hypochloriten und Chloraten.

a) Spezielle Theorie der elektrolytischen Darstellung von Hypochlorit und Chlorat[1]).

α) Bei der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung, in welcher die Elektroden ohne Diaphragma einander gegenüberhängen, und welche zum Ausschluß aller Reduktion einen Zusatz von 0,2 g K_2CrO_4 auf 100 ccm erhalten hat, besteht nach der allgemeinen Theorie der Halogenidelektrolyse die Wirkung des Stromes darin, daß das an der Anode durch den Vorgang

$$2Cl' + 2\oplus \rightarrow Cl_2 \qquad (21)$$

zunächst freiwerdende, im Beginn der Elektrolyse auch in geringem Grade entweichende, Chlor mit dem von dem kathodischen Wasserstoff im Elektrolyten herumgewirbelten Alkali Hypochlorit gibt. Es kommt also zu den neben den OH' des Wassers ursprünglich allein als Anionen vorhandenen Cl' eine neue Anionenart hinzu, die ClO'. Wir sahen nun oben (S. 663 u. f.), daß in Abwesenheit von Chlorid sowohl das Hypochlorit in alkalischer Lösung als auch die freie unterchlorige Säure durch die Elektrolyse selbst verändert werden, und dabei an der Anode der primären bzw. der anodischen Chloratbildung unterliegen.

Ob und wann nun das bei der Elektrolyse einer gegebenen Chloridlösung entstehende Hypochlorit neben der Entladung der Cl' zur Teilnahme an den Anodenvorgängen gelangen kann, läßt sich entscheiden, wenn man die Potentiale, welche für die Anodenvorgänge in einer chlorfreien Hypochloritlösung erforderlich sind, mit denen vergleicht, welche sie in einer gleichmolekularen und von Hypochlorit freien Chloridlösung beanspruchen. Umstehende Fig. 130 zeigt die Stromanodenpotentialkurven[2]), welche mit einer aus glattem Platin bestehenden Spitzenanode in schwach alkalischer $^1/_1$-n-$NaOCl$ bzw. $^1/_1$-n-$NaCl$-Lösung erhalten wurden.

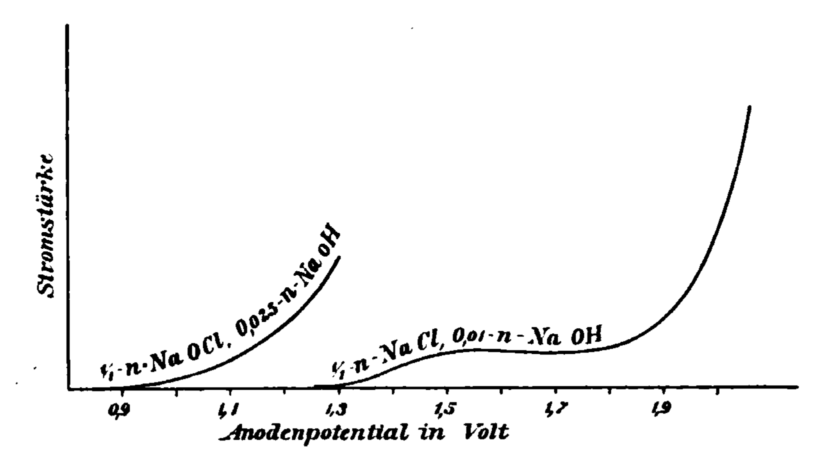
---

[1]) J. FOGH, Dissert. Jena, Druck bei Teubner in Dresden (1889); F. OETTEL, Z. Elektroch. **1**, 354 u. 474 (1894); **5**, 1 (1898); F. HABER und S. GRINBERG, Z. anorg. Ch. **16**, 198 u. 329 (1898); F. FOERSTER und H. BISCHOFF, Z. Elektroch. **4**, 464 (1898); H. WOHLWILL, Z. Elektroch. **5**, 52 (1898); F. FOERSTER und E. MUELLER, Z. anorg. Ch. **22**, 1 u. 33 (1899); Z. Elektroch. **6**, 11 (1899); R. LORENZ und H. WEHRLIN, Z. Elektroch. **6**, 389, 408, 419, 437, 445, 461 (1899); A. BROCHET, Bull. de la Soc. Chim. de Paris (3) **23**, 196, Compt. rend. **130**, 134 u. 718 (1900); F. FOERSTER und E. MUELLER, Z. Elektroch. **8**, 8 u. 515 (1902); **9**, 171 u. 195 (1903); E. MUELLER und P. KOPPE, Z. Elektroch. **17**, 421 (1911); P. PRAUSNITZ, Z. Elektroch. **18**, 1025 (1912); **19**, 676 (1913); A. TENNE, Dissert. Dresden 1913. Zusammenstellungen der zeitlichen Entwickelung der Theorie der Chloridelektrolyse s. Z. anorg. Ch. **22**, 1 und Z. Elektroch. **9**, 171. Vgl. ferner die wertvolle Zusammenstellung des ganzen Gebietes in: E. ABEL, Hypochlorite und elektrische Bleiche, theoretischer Teil, Halle bei W. Knapp (1905), und ferner W. EBERT und J. NUSSBAUM, Hypochlorit und elektrische Bleiche, theoretischer Teil, Halle bei W. Knapp (1910).

[2]) Z. Elektroch. **8**, 634 (1902).

Man sieht, bei gleicher Konzentration der Anionen in der Lösung unterliegt Hypochlorit viel leichter als Chlorid der Elektrolyse, und zwar auch bevor die am glatten Platin die Chlorentladung verzögernden Erscheinungen wirksam geworden sind. Da nun das zur Elektrolyse irgendeiner Hypochloritlösung erforderliche Anodenpotential um so höher liegen muß, je geringer in ihr die ClO'-Konzentration ist, so wird an einer in neutraler Chloridlösung Chlor entwickelnden Anode bei deren durch diesen Vorgang bestimmten Potential eine ganz geringe Konzentration der ClO' ausreichen, damit auch diese Anionen in die Anodenvorgänge eingreifen können.

Für diese, die wir zunächst als reversibel verlaufend annehmen wollen, kommen nur die unmittelbar an der Anode herrschenden Konzentrationen der Anionen in



Figur 130.

Betracht. Diese wollen wir mit c und den Formelzeichen der Anionen als Indices, die in der Hauptmenge des Elektrolyten herrschenden Konzentrationen aber mit C und den gleichen Indices bezeichnen. Durch Vorgang (21) wird nun in der sehr bald nach Beginn der Elektrolyse um die Anode sich ausbildenden Diffusionsschicht in der Richtung vom Elektrolyten nach der Anode die Konzentration der Cl' von C_{Cl} auf c_{Cl} abnehmen, während die des freien Chlors in der umgekehrten Richtung von c_{Cl_2} auf sehr kleine Beträge herabgeht. Denn dadurch, daß Chlor von der Anode in den Elektrolyten vordringt, tritt es mit den von der Kathode her in diesen gelangten OH' in Wechselwirkung, indem sich die Gleichgewichte

$$\left\{ \begin{array}{l} Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl' \\ HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O \end{array} \right\} \qquad (8\,a)$$

einstellen. Wenn auch auf jedes Mol Cl_2 vom Strome $2\,OH'$ geliefert werden, so kann deren glatte Umsetzung zu Hypochlorit doch nur im Hauptteil des Elektrolyten vor sich gehen. Dicht an der Kathode wird stets ein Ueberschuß von OH', dicht an der Anode von Cl_2 verbleiben. Dadurch wird das in der Diffusionsschicht gegen die Anode vordringende ClO' immer mehr in unterchlorige Säure verwandelt; es wird zunächst in dieser Gestalt sein, daß der Hypochloritsauerstoff dicht an der Anode über die schon mit den OH' des Wassers von vornherein entstandene kleine Konzentration hinaus sich ansammelt. Da die unterchlorige Säure aber sehr wenig elektrolytisch dissoziiert ist, wird $c_{ClO'}$ stets wesentlich kleiner sein, als es nach dem Betrage von $C_{ClO'}$ lediglich nach den Diffusions- und Wanderungserscheinungen sein müßte. Obgleich eine sehr kleine $c_{ClO'}$ dazu gehört, daß ClO' merklich neben Cl' an den anodischen Vorgängen teilnimmt, so kann dies doch infolge der Ausbildung der Diffusionsschicht

erst geschehen, wenn $C_{ClO'}$ auf einen beträchtlichen Wert angewachsen ist. Dieser wird, bei der starken Dissoziation der Natriumsalze, der gesamten Konzentration des Hypochloritsauerstoffes im Elektrolyten nahe liegen. Der Abstand zwischen $C_{ClO'}$ und $c_{ClO'}$ muß um so größer sein, je mehr durch ruhige Ausbildung der Diffusionsschicht deren Dicke wächst.

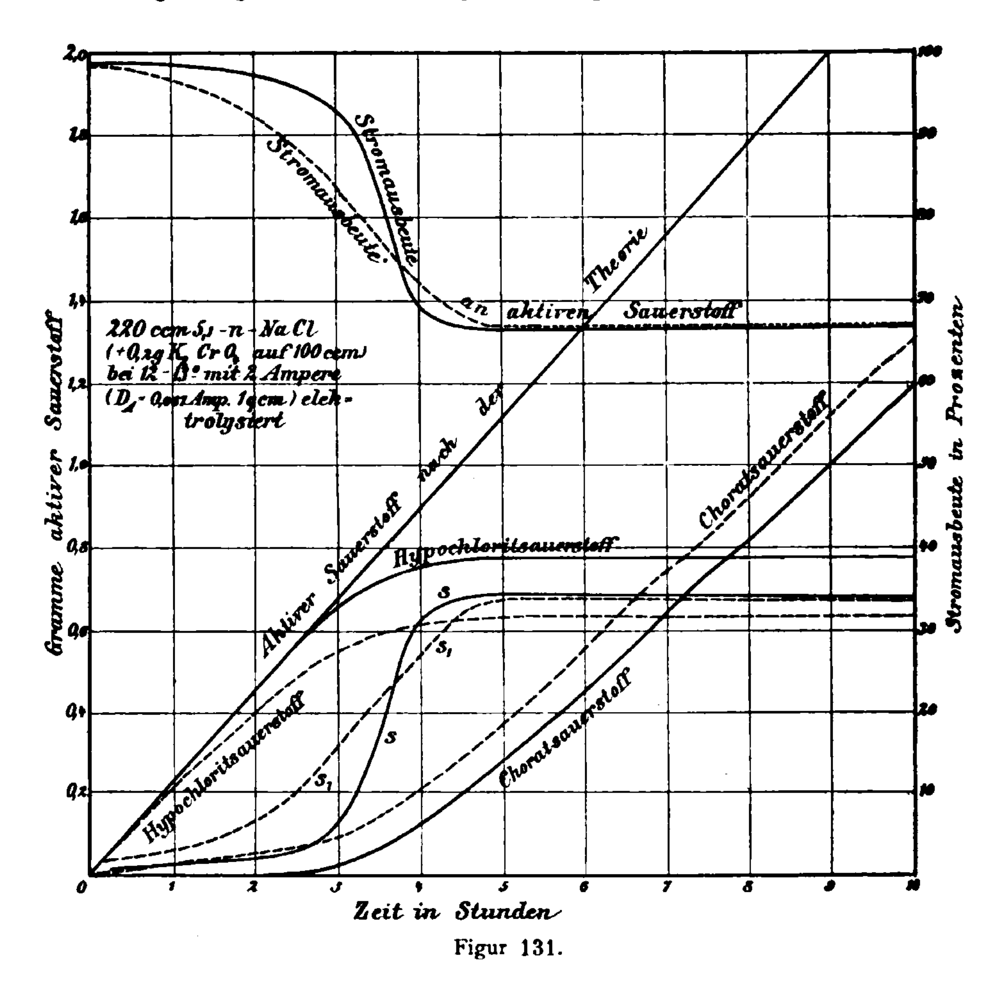
Wenn aber ClO' an den anodischen Vorgängen teilnehmen, so kann dies nach dem Gesagten nur in der Weise geschehen, wie es bei der Elektrolyse von unterchloriger Säure der Fall ist, wobei, wie wir (S. 664) sahen, durch Entladung von ClO' ausschließlich der Vorgang der anodischen Chloratbildung stattfindet:

$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 6\,H^{\cdot} + 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,O; \tag{20}$$

es verschwindet also dabei Hypochloritsauerstoff wieder und geht in Chloratsauerstoff über, und gasförmiger Sauerstoff entwickelt sich. Zugleich erzeugen die $6\oplus$, welche, mit Vorgang (20) beschäftigt, kein freies Chlor geben, 6 $H^{\cdot}$, welche die gleichzeitig an der Kathode entstandene Alkalimenge neutralisieren, die Lösung also neutral halten.

Gehen wir von den Erscheinungen an einer platinierten Anode aus, an der wir wenigstens annähernd mit einem reversiblen Verlaufe der Entladung von Cl' und wohl auch von ClO' rechnen dürfen, so beobachtet man im Anfange der Elektrolyse einer stärkeren Alkalichloridlösung nur eine sehr geringe Sauerstoffentwicklung, ein Zeichen, daß $c_{ClO'}$ noch so klein ist, daß sie nur einen sehr kleinen Teil der Stromstärke beschäftigen kann. Je mehr aber im Laufe der Elektrolyse in der Lösung sich Hypochlorit anreichert, um so mehr müssen durch Wanderung und Diffusion ClO' in die Anodennähe vordringen und hier, da bei gegebener Stromdichte die jeweilig freiwerdende und in die Diffusionsschicht vordringende Cl_2-Menge etwa konstant bleibt, die Gleichgewichte (8a) immer mehr dahin verschieben, daß c_{Cl_2} kleiner, c_{HOCl} und demgemäß auch $c_{ClO'}$ größer wird. Dadurch gelangen ClO' in immer größerem Umfange zur anodischen Entladung, und demgemäß steigt der prozentische Anteil der zur Sauerstoffentwicklung dienenden Stromarbeit anfangs langsam, bald aber immer rascher an. In dem Maße aber, als dies geschieht, vermindert sich wieder $c_{ClO'}$, teils unmittelbar durch Vorgang (20), teils mittelbar dadurch, daß die bei diesem auftretenden $H^{\cdot}$ die Gleichgewichte (8a) wieder zuungunsten der ClO' verschieben. Da aber die Anreicherung der ClO' durch Vorgang (21) immer noch anhält, wird durch das sich immer verstärkende Eindringen der ClO' in die Diffusionsschicht $c_{ClO'}$ schließlich so groß werden, daß in der Zeiteinheit ebensoviel Hypochlorit nach Vorgang (20) in Chlorat verwandelt wird, als aus dem nach Vorgang (21) entladenen Chlor sich neu bildet. Jetzt ist in bezug auf das Hypochlorit der stationäre Zustand eingetreten: seine Konzentration bleibt, solange die Versuchsbedingungen die gleichen sind, von jetzt ab konstant, und als dauernd durch den Strom sich anreicherndes Produkt der Elektrolyse erscheint nur noch das Chlorat. Da dieses, wie oben (S. 666) schon bemerkt, an den Anodenvorgängen nicht teilnimmt, solange die Chloridkonzentration des Elektrolyten nicht sehr gering wird, die anodische Sauerstoffentwicklung also nur durch das Hypochlorit bedingt ist, so kennzeichnet sich der stationäre Zustand auch dadurch, daß deren Anteil an der Stromarbeit ein konstanter ist. Dieser Anteil bedeutet, da der Sauerstoff liefernde Vorgang (20) nur eine Umwandlung schon vorhandenen aktiven Sauerstoffs in eine andere Form desselben bewirkt, einen Stromverlust für die Neuerzeugung aktiven Sauerstoffs. Wenn $6\oplus$ für Vorgang (20) zur Umwandlung von 6 ClO' notwendig sind, so werden $12\oplus$ zur Gewinnung des zur Nachlieferung dieser 6 ClO' nach Vorgang (21) erforderlichen freien Chlors verbraucht. Diese $12\oplus$ bringen also neuen aktiven Sauerstoff in den Elektrolyten, sie liefern die Stromausbeute an dem gewünschten Produkt, während jene $6\oplus$

gasförmigen Sauerstoff, also Stromverlust, ergeben. Der stationäre Zustand ist also auch dadurch bezeichnet, daß darin die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff, an Chlorat, 66,7 %, der Stromverlust durch Sauerstoffentwicklung 33,3 % beträgt. Dieses Ergebnis hat aber, wie man sich gegenwärtig halten muß, zur Voraussetzung, daß an der Anode nur die Vorgänge (21) und (20) stattfinden, und kein anderer Vorgang als (20) auf das Hypochlorit und seine stationäre Konzentration einwirkt. Wir werden noch sehen, daß diese Voraussetzungen nicht immer ganz erfüllt sind; der eben gekennzeichnete stationäre Zustand entspricht also einem Grenzfall: in starker, neutraler und chromathaltiger Alkalichloridlösung von gewöhnlicher Temperatur liegt er vor.



Figur 131.

Der zeitliche Verlauf der Entstehung aller drei Produkte der Elektrolyse einer solchen Chlornatriumlösung an einer platinierten Anode wird durch die ausgezogenen Kurven in Figur 131 dargestellt; die linke Ordinate gibt die Konzentrationen an Hypochlorit- und Chloratsauerstoff in Gramm auf 100 ccm, die rechte Ordinate die Stromausbeute an Sauerstoffgas bzw. aktivem Sauerstoff in Prozenten. Die Kurven zeigen, wie der Strom zunächst nur Hypochlorit und erst nach einiger Zeit merkliche Mengen von Chlorat gibt, und daß er zunächst nur sehr wenig Sauerstoff entwickelt, daß aber mit dem raschen Eintreten der Sauerstoffentwicklung (Kurve s) die Hypochloritzunahme zurücktritt und bald ganz aufhört, während Chlorat das alleinige Produkt der Elektrolyse wird.

Ersetzt man die hier benutzte platinierte durch eine glatte Platinanode, so steigt, wie oben (S. 647) angegeben, das Anodenpotential um etwa 0,6 Volt an,

auf einen Wert, welcher ja auch zur Sauerstoffentwicklung an glattem Platin aus annähernd neutraler Lösung ausreicht. Im übrigen ist der Verlauf der Elektrolyse von dem an platinierter Anode wenig verschieden, wie es die punktierten Kurven in Fig. 131 dartun. Der wichtigste Unterschied ist der, daß an glatter Anode die Sauerstoffentwicklung (Kurve s_1) früher einsetzt und langsamer auf den Endwert ansteigt als an platinierter, demgemäß die Chloratbildung auch früher beginnt und die Hypochloritkonzentration eher konstant wird. Diese Erscheinung lehrt, daß bei der höheren Lage des Anodenpotentials an glatter Anode schon eine geringe ClO'-Konzentration hier in weit größerem Umfange zu den Entladungsvorgängen herangezogen wird als an platinierter Anode, daß also bei gesteigertem Potential die Entladung der ClO' im Verhältnis zu der des Cl' vom Strom begünstigt wird, daß aber im übrigen auch dann, wenn den Anodenvorgängen bedeutende Reaktionswiderstände entgegenstehen, ihr Verlauf von dem für reversible Verhältnisse zu erwartenden wenig abweicht, also ähnlich wie diese von den dicht an der Anode bestehenden Konzentrationen der wirkenden Stoffe bestimmt wird.

Die Kurven in Fig. 131 stellen in ihrem Typus das ganze Verhalten neutraler Alkalichloridlösungen bei der Elektrolyse dar. Man wird sich dabei stets zu vergegenwärtigen haben, daß hierbei die anfängliche erhebliche Hypochloritbildung allein durch den sehr großen Abstand von $C_{ClO'}$ und $c_{ClO'}$ bedingt ist, und daß dieser nur eintreten kann infolge der Ausbildung einer stärkeren Diffusionsschicht und dank der sehr geringen elektrolytischen Dissoziation der unterchlorigen Säure. Jeder Einfluß, welcher die Dicke dieser Diffusionsschicht vermindert oder erhöht, tut das gleiche mit dem Abstande zwischen $C_{ClO'}$ und $c_{ClO'}$. Von diesen auf die Ausbildung der Diffusionsschicht einwirkenden Umständen, also vor allem der Bewegung des Elektrolyten, ist demgemäß auch der in ihm erreichbare Höchstwert der Hypochloritkonzentration sehr abhängig; er ist es auch gegenüber anderen auf die Gleichgewichte (8a) einwirkenden Versuchsbedingungen, wie Stromdichte, Chloridkonzentration und Temperatur. Immer aber wird, wenn auch bei sehr verschiedenen Höchstkonzentrationen des Hypochlorits, der stationäre Zustand mit konstanter Sauerstoffentwicklung sich einstellen. Eine Ausnahme hiervon ist nur dann nach dem oben über das Verhalten von ClO' und Cl' an glattem Platin Gesagten zu erwarten, wenn etwa $C_{ClO'}$ sehr schnell seinen stationären Wert erreicht und das Anodenpotential noch im starken Anwachsen steht. Dann könnte $c_{ClO'}$ bei weiterem Potentialanstieg sinken und $C_{ClO'}$ durch ein Maximum gehen.

Der Betrag der Sauerstoffentwicklung im stationären Zustande sollte, wenn die oben erwähnten idealen Verhältnisse des Grenzfalls herrschen, 33,3 % betragen. Als störend daran kann zunächst die kathodische Reduktion des Hypochlorits wirken. Tritt sie ein, so kommt sie zu Vorgang (20) als Hypochlorit verbrauchender Vorgang hinzu. An der Anode muß dann der Strom für den stationären Zustand mehr Chlor nach (21) dauernd nachliefern, als wenn keine Reduktion stattfände, d. h. die schließlich konstante Sauerstoffentwicklung liegt dann unter 33,3 %, und zwar um so mehr, je stärker die Reduktion ist. Zugleich mit deren Ansteigen muß natürlich auch die im stationären Zustande konstante Hypochloritkonzentration herabgehen. Ist also zugleich Reduktion vorhanden, so ist der Verlauf der Elektrolyse im einzelnen nur sehr wenig übersichtlich.

Als weiterer, ohne Zutun der anodischen Entladungsvorgänge Hypochlorit verbrauchender Vorgang könnte nur die sekundäre Chloratbildung in Betracht kommen. Gelegenheit für sie besteht insofern, als innerhalb der Diffusionsschicht ClO' und $HOCl$ sich begegnen. Bei der verhältnismäßig kleinen Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorganges könnte er wohl nur dann merklich werden, wenn etwa das Volumen der Diffusionsschicht und zugleich auch $C_{ClO'}$ sehr stark anwachsen oder wenn unter Umständen, die der Ausbildung der Diffusions-

schicht günstig sind, die Geschwindigkeit der sekundären Chloratbildung stark wächst. Bei ganz besonders hohen Stromdichten kann bei gewöhnlicher Temperatur ersteres allerdings in Betracht kommen, letzteres auch in heißem Elektrolyten; stets aber wird es einen Nebenvorgang bilden.

Während diese Vorgänge die Sauerstoffentwicklung unter 33,3 % herabzusetzen vermögen, ist ein Anodenvorgang noch möglich, der, zu (20) und (21) hinzutretend, auf den Grenzbetrag der anodischen Sauerstoffentwicklung steigernd einwirken kann, nämlich die Mitentladung der in den Gleichgewichten (8a) auftretenden OH':

$$4\,OH' + 4\oplus \rightarrow O_2. \qquad (22)$$

Solange an der Anode $HOCl$ vorherrscht, wird $c_{OH'}$ unter der im Wasser herrschenden Konzentration liegen, und seine Mitentladung neben größeren Beträgen von $c_{Cl'}$ und auch dem dann immer noch weit überwiegenden $c_{ClO'}$ verschwindend klein sein. In dem Maße aber, als $c_{Cl'}$ für kleinere $C_{Cl'}$ zurückgeht, und entsprechend dem gesteigerten Anodenpotential im stationären Zustande auch $c_{ClO'}$ herabgeht, kann demgegenüber $c_{OH'}$ und seine Teilnahme an den Entladungsvorgängen merklich werden. Das gleiche kann eintreten, wenn etwa bei erhöhter Temperatur infolge vermehrter Dissoziation des Wassers $c_{OH'}$ ansteigt, oder Gleiches dadurch sich ereignet, daß bei tiefliegendem Anodenpotential $c_{ClO'}$ wächst und an der Anode neben $HClO$ auch $NaClO$ auftritt. In solchen Fällen kann Vorgang (22) neben (20) und (21) merklich werden und die dem Grenzfall entsprechende Stromausbeute von 66,7 % herabsetzen. Für die Gesamtheit der bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen sich abspielenden Anodenvorgängen ist also außer der Lage des von der Art der Anode bestimmten Potentials das Verhältnis $c_{Cl'} : c_{ClO'} : c_{OH'}$ bestimmend, wie es nach der Elektrolytbewegung, der angewandten Chloridkonzentration, Temperatur und Stromdichte sich dicht an der Anode ausbildet.

Angesichts der Möglichkeit merklicher Mitentladung von OH' könnte man fragen, ob nicht auch die primäre Chloratbildung hier in Betracht zu ziehen wäre, die wir ja in alkalischer Hypochloritlösung an platinierter Anode, also unter dem Einfluß des Vorganges (22), kennen lernten. Berücksichtigt man aber die geringe Stromausbeute, mit der unter diesen Bedingungen selbst bei beträchtlicher ClO'-Konzentration dieser Vorgang stattfindet, so wird man ihm bei dem kleinen Betrage von $c_{ClO'}$ an Chlor entwickelnder Anode, selbst wenn diese platiniert ist, kaum eine mehr als geringfügige Bedeutung zusprechen dürfen; wir wollen ihn für die Elektrolyse neutraler Chloridlösungen außer Betracht lassen.

Die Wirkung wechselnder Versuchsbedingungen auf diese, wie man sieht, im einzelnen ziemlich verwickelten elektrolytischen Vorgänge wird man also in erster Linie durch die dabei erreichbare Höchstkonzentration an Hypochlorit und ferner durch den die dauernde Stromausbeute an Chlorid messenden Betrag der konstanten anodischen Sauerstoffentwicklung bzw. dessen Abweichung von 33,3 %, kennzeichnen können. Hierzu kommt der Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Form der das Fortschreiten der Sauerstoffentwicklung veranschaulichenden Kurve, ob sie mehr im Sinne von Kurve s oder von Kurve s_1 (Fig. 131) bzw. noch schneller ansteigend als diese verläuft. Da dieser Verlauf es bestimmt, wie schnell die das Anwachsen des Hypochlorits darstellende Kurve von der Geraden der theoretischen Stromausbeute abweicht, kann man annähernd vergleichbare, zur Kennzeichnung der s-Kurven dienende Zahlenwerte finden, wenn man diejenigen Hypochloritkonzentrationen bestimmt, bei denen die Sauerstoffentwicklung gerade einem bestimmten Betrage der Stromstärke, z. B. 10 %, entspricht; erfahrungsgemäß beträgt, bis eine solche Hypochloritkonzentration erreicht ist, die Stromausbeute insgesamt 95 %.

Im folgenden sind die Einwirkungen von Stromdichte, Chloridkonzentration und Temperatur auf den Verlauf der Chloridelektrolyse an glatter und platinierter Anode zusammengestellt, und zwar einmal für eine senkrecht zwischen zwei Kathoden hängende, aus einem rechteckigen Platinblech bestehende Anode und ohne besondere Elektrolytbewegung und ferner für einen Drahtnetzzylinder, der eine konzentrisch angeordnete Kathode umgibt, bei lebhaft gerührtem Elektrolyten (vgl. Figur 83, S. 296). Stets war durch Chromatzusatz die kathodische Reduktion so gut wie ausgeschlossen.

A. Anode senkrecht hängendes Platinblech, Elektrolyt nicht gerührt[1]).

Konzentration an $NaCl$	Temperatur in °C	D_A in Amp./qcm	Anode glatt: Höchstwert für ClO (in g O auf 100 ccm)	Anode glatt: Bei 10 % Stromverlust erreichte Menge ClO (in g O auf 100 ccm)	Betrag der konstanten O_2-Entwicklung in % der Strommenge	Anode platiniert: Höchstwert für ClO (in g O auf 100 ccm)	Anode platiniert: Bei 10 % Stromverlust erreichte Menge ClO (in g O auf 100 ccm)	Betrag der konstanten O_2-Entwicklung in % der Strommenge
5,0-*n*	14°	0,014	0,34	0,14	33—34	0,54	0,36	35
		0,034	0,52	0,33	33—34	0,77	0,60	33—34
		0,11	0,74	0,54	33—34	1,02	0,93	33—34
		0,44	0,97	0,65	33—34	1,08	0,99	33—34
	30°	0,014	0,27	0,11	33—34	0,36	0,27	?
		0,11	0,61	0,37	33—34	0,77	0,63	33,5
	70°	0,057	0,18	0,09	30	—	—	—
2,0-*n*	17°	0,036	0,47	0,30	33	0,59	0,52	$>$ 35
		0,44	0,74	0,38	35—36	—	—	—
1,1-*n*	17°	0,11	0,53	0,14	33—34	$>$ 0,54	0,23	35—36
	30°	0,11	0,51	0,15	34—35	0,44	0,29	38—39
	45°	0,11	0,41	0,16	35—36	—	—	—

B. Anode Drahtnetzzylinder, Elektrolyt lebhaft gerührt[2]).

Konzentration an $NaCl$	Temperatur in °C	D_A in Amp./qcm	Anode glatt: Höchstwert für ClO in g O auf 100 ccm	Anode glatt: Betrag der konstanten O_2-Entwicklung in % der Strommenge	Anode platiniert: Höchstwert für ClO in g O auf 100 ccm	Anode platiniert: Betrag der konstanten O_2-Entwicklung in % der Strommenge
4,34-*n*	10°	0,004	0,033—0,015	39—35	0,035	35—36
		0,013	0,023	33	0,056	34—35
	50°	0,004	0,021—0,014	36	0,006	47—48
		0,013	0,015	36—37	0,02	36
2,17-*n*	10°	0,004	0,005	37	—	—
		0,013	0,016	34—35	—	—
	50°	0,004	0,002	43	—	—

[1]) P. Prausnitz, Z. Elektroch. **18**, 1025 (1912); die obige Uebersicht ist aus den Tabellen dieser Arbeit entnommen und nach darin nicht veröffentlichten Daten noch ergänzt.

[2]) A. Tenne, Dissert. Dresden 1913.

Vor allen Dingen lehrt ein Vergleich der Uebersichten A und B, daß gemäß der theoretischen Erwartung ein ruhender Elektrolyt und die dadurch begünstigte Ausbildung einer Diffusionsschicht für das Zustandekommen einer etwas höheren Hypochloritkonzentration im Elektrolyten von größter Bedeutung ist. Lebhafte Elektrolytbewegung setzt diese auf sehr kleine Beträge herab; an deren Zustandekommen ist freilich bei den oben unter B angeführten Versuchen auch die Drahtnetzanode selbst beteiligt, da sie schon bei ruhendem Elektrolyten nur eine erheblich geringere Hypochloritkonzentration zu erreichen gestattet, als unter sonst gleichen Bedingungen eine massive Elektrode von etwa gleicher Oberfläche. Dies beruht darauf, daß, wie wir schon bei Erörterung der Anwendung von Drahtnetzelektroden in der Elektroanalyse feststellten (S. 462), die Oberfläche eines Drahtnetzes im Vergleich mit einer gleich großen eines kompakten Bleches eine starke Vergrößerung des für die Diffusion nach der Elektrode maßgebenden Lösungsquerschnittes bedingt, also diese allein schon der Ausbildung einer dickeren Diffusionsschicht beträchtlich entgegenwirkt [1]). Auch für ruhenden Elektrolyten bedeutet freilich das Auftreten reichlicher Sauerstoffentwicklung an der Anode eine Unterstützung der Diffusionsvorgänge; man hielt sie früher für einen genügenden Ersatz der mechanischen Elektrolytbewegung. Das ist aber keineswegs der Fall. Immerhin kann ein schnelles Lebhafterwerden der anodischen Gasentwicklung die inzwischen ausgebildete Diffusionsschicht so weit stören, daß die im äußeren Elektrolyten bis dahin zustande gekommene Hypochloritkonzentration über derjenigen liegt, welche den nunmehr eintretenden Diffusionsverhältnissen entspräche. Dann muß diese sich neu einstellen, dadurch, daß Vorgang (20) mehr als $^1/_3$ der Stromstärke auf sich nimmt und dadurch mehr Hypochlorit in Chlorat verwandelt, als neu gebildet wird, bis dessen Konzentration bei etwa 33,3 % Sauerstoffentwicklung den stationären Wert erreicht; es kann also durch diese Umstände ein vorübergehendes Hinausschießen der Hypochloritkonzentration und der Sauerstoffentwicklung über den stationären Zustand eintreten.

Neben möglichster Ruhe der anodischen Diffusionsschicht und der schon erörterten Wirkung der Platinierung bedingen sehr hohe Chloridkonzentration, hohe Stromdichte und niedere Temperatur einen möglichst späten Eintritt des stationären Zustandes, also auch eine erhöhte Anreicherung an Hypochlorit. Die Gründe hierfür ergeben sich ohne weiteres:

Gesteigerte Chloridkonzentration vermindert das Anodenpotential und erhöht damit den für den stationären Zustand erforderlichen Betrag von $c_{ClO'}$; zugleich verschiebt sie die Gleichgewichte (8a) etwas zugunsten von Cl_2 und zuungunsten von $HOCl$; es muß also mehr ClO' bis zur Anode vordringen, um jenen Betrag von $c_{ClO'}$ dort zu schaffen. Andererseits vermindert vergrößertes $C_{Cl'}$ bei gegebenem $C_{ClO'}$ den Anteil, den ClO' an der Wanderung nach der Anode nehmen. Deshalb bewirkt Erhöhung von $C_{Cl'}$ sowohl Vergrößerung des Abstandes $C_{ClO'} - c_{ClO'}$ als auch Steigerung des absoluten Wertes von $C_{ClO'}$.

Erhöhte Stromdichte wirkt nach zwei entgegengesetzten Richtungen: sie erhöht das Anodenpotential und vermindert $c_{Cl'}$, würde also danach die ClO'-Entladung begünstigen; andererseits erhöht sie die Dicke der Diffusionsschicht und damit den Abstand von $C_{ClO'}$ und $c_{ClO'}$. Die Tatsachen lehren, daß wieder letzterer Einfluß im allgemeinen der vorwiegende ist, $C_{ClO'}$ also mit der Stromdichte, wenn auch langsam, wächst; nur bei sehr kleiner Stromdichte an glattem Platin und bei stark bewegtem Elektrolyten, also bei sehr schmaler Diffusionsschicht, kommt ersteres Moment mehr zur Geltung; in solchem Falle tritt aber auch die soeben als möglich erörterte Erscheinung auf, daß die Hypochloritkonzentration mit der Zeit wieder herabgeht auf später erst kon-

[1]) P. Prausnitz, a. a. O.

stante Beträge; diese und die vorangehenden Höchstwerte sind in Tabelle B verzeichnet; der Abfall von $C_{ClO'}$ ist dabei von einem beträchtlichen Potentialanstieg begleitet. Für die schließlich konstante Hypochloritkonzentration ist die gewöhnliche Beziehung zwischen ihr und der Stromdichte wiederhergestellt.

Temperatursteigerung verschiebt die Gleichgewichte (8a) zugunsten von *HClO* und zuungunsten von Cl_2, erhöht also an der Anode $c_{ClO'}$; außerdem vermindert sie die Dicke der Diffusionsschicht und damit den Abstand von $C_{ClO'}$ und $c_{ClO'}$. Es braucht darum $C_{ClO'}$ nicht so weit anzusteigen wie bei niederer Temperatur, um die zur Entladung an der Anode erforderliche $c_{ClO'}$ zu liefern.

Bemerkenswert ist, daß diese Einflüsse nicht immer gleich stark hervortreten, sondern sich mannigfach überlagern; so wird der Einfluß der Platinierung bei gesteigerter Stromdichte — wenigstens bei ruhendem Elektrolyten — geringer und ebenfalls bei erhöhter Temperatur, Wirkungen, die wohl mit dem Einfluß dieser Umstände auf die Beschaffenheit der Elektroden und deren Einwirkung auf die Entladungsvorgänge zusammenhängen. Ferner zeigt sich, daß an glatter Anode bei abnehmender Chloridkonzentration die Wirkung der Temperatursteigerung wenigstens bei höherer Stromdichte stark vermindert ist. Bei gesteigerter Stromdichte wird gerade bei geringerem $C_{Cl'}$ in der Diffusionsschicht $c_{Cl'}$ sehr klein werden; steigende Temperatur wird dieser Verarmung verhältnismäßig stark entgegenwirken und das Verhältnis $c_{Cl'} : c_{ClO'}$ weniger zugunsten von *ClO'* sich verschieben lassen, als es die gleiche Temperatursteigerung bei höherem $c_{Cl'}$ täte. Ein eingehenderes systematisches Studium des Ineinandergreifens der einzelnen Einflüsse wäre sehr erwünscht.

Der Uebergang in den stationären Zustand, also der Anstieg der Kurve *s* der Sauerstoffentwicklung geschieht um so schroffer, die bis zum Eintritt der konstanten Hypochloritkonzentration sich ergebende Gesamtstromausbeute ist um so besser, je mehr die Umstände das Zustandekommen der zu reichlicher Entladung ausreichenden Beträge von $c_{ClO'}$ verzögern. Zumal Erhöhung der Stromdichte und von $c_{Cl'}$ wirken in dieser Richtung.

Die Stromausbeute im stationären Zustand ist innerhalb weit wechselnder Bedingungen dem von der Theorie erwarteten Grenzfalle sehr nahe. Größer, und zwar meist nur ganz wenig größer als 33,3 %, wird die Sauerstoffentwicklung an platinierter Anode in ruhendem Elektrolyten und in starker Chloridlösung nur bei kleiner Stromdichte oder erhöhter Temperatur; an glatter Anode und bei höherer Stromdichte geschieht gleiches nur bei Steigerung der Temperatur und gleichzeitiger starker Verminderung der Chloridkonzentration. Besonders stark treten diese Einflüsse bei lebhaft bewegtem Elektrolyten hervor, wo z. B. bei 50° an glatter Anode in 2,17-*n*-*NaCl*, an platinierter in 4,34-*n*-*NaCl* die anodische Sauerstoffentwicklung weit über 40 % steigt, obwohl die Hypochloritkonzentration nur Milligrammen Sauerstoff in 100 ccm entspricht. Aehnlich hohe Sauerstoffentwicklung beobachtet man in ruhendem Elektrolyten — natürlich bei weit höherer Hypochloritkonzentration — nur bei sehr verdünnten Chloridlösungen von z. B. 0,5-n-NaCl oder weniger [1]). Alle jene, die Sauerstoffentwicklung über 33,3 % steigernden Einflüsse sind solche, welche gemäß den oben gegebenen Darlegungen das Verhältnis $c_{Cl'} : c_{ClO'} : c_{OH'}$ zugunsten von $c_{OH'}$ verschieben, sei es, daß bei niederem Potential $c_{Cl'}$ so hoch ist, daß $c_{ClO'}$ den für den stationären Zustand erforderlichen Betrag nur erreicht, wenn die Gleichgewichte (8a) beträchtlich zugunsten von *ClO'* und *OH'* verschoben sind, oder sei es, daß $c_{Cl'}$ klein wird, und eine gleichzeitige Erhöhung von $c_{OH'}$ darum deutlicher hervortritt. Etwas kleiner als 33,3 % erscheint die Sauerstoffentwicklung nur bei ruhendem Elektrolyten und beträchtlich gesteigerter Temperatur, wo, wie oben erwähnt, in der Diffusionsschicht die Wechselwirkung zwischen *HOCl* und *ClO'*

[1]) Z. Elektroch. 9, 196—198 (1903).

eine große Geschwindigkeit erlangen, und dadurch ein kleiner Teil des Hypochlorits der sekundären Chloratbildung unterliegen kann[1].

β) Dieser Fall leitet über zur Alkalichloridelektrolyse in schwach saurer Lösung. Wie er zeigt, genügt, solange der Gesamtelektrolyt neutral bleibt, die Geschwindigkeit der nur in dessen schwach saurem Teil, d. h. der anodischen Diffusionsschicht möglichen sekundären Chloratbildung, selbst wenn sie durch Temperatursteigerung stark erhöht wird, bei weitem nicht, um das bei der Chloridelektrolyse entstehende Hypochlorit der anodischen Chloratbildung zu entziehen. Das muß aber in erheblichem Maße geschehen, wenn man die Stromausbeute der elektrolytischen Chloratdarstellung über den in neutraler Lösung theoretisch erreichbaren Betrag von 66,7 % hinaus wesentlich erhöhen will. Der hierzu sich bietende Weg ist der, daß man den Raum, in welchem $HOCl$ und ClO' sich begegnen, erheblich über die Diffusionsschicht hinaus in den ganzen Elektrolyten ausdehnt, diesen also schwach ansäuert. Dadurch, daß dann ein reichlicher Teil des Hypochlorits sekundär sich in Chlorat verwandelt, wird die im Elektrolyten verbleibende Hypochloritkonzentration und dadurch die an der Anode auftretende ClO'-Konzentration vermindert, und damit der unter Stromverlusten vor sich gehenden anodischen Chloratbildung um so stärker Abbruch getan, die anodische Stromarbeit um so stärker der Cl'-Entladung zugewandt, je geringere Hypochloritkonzentrationen die sekundäre Chloratbildung im Elektrolyten bestehen läßt. Da an glatter Anode selbst bei sehr geringer Hypochloritkonzentration nach Fig. 131 eine Sauerstoffentwicklung von 5 bis 10 % stattfindet, so wird hier günstigstenfalls die anodische Stromausbeute 95 bis 90 % betragen. An platinierten Anoden aber beläuft sich selbst bei schon recht beträchtlicher Hypochloritkonzentration die anodische Sauerstoffentwicklung auf nur etwa 1 %. Erfahrungsgemäß[2] gelingt es hier, durch die sekundäre Chloratbildung das Hypochlorit auf den dieser geringen Sauerstoffentwicklung entsprechenden Werten zu halten; es tritt dann so gut wie keine anodische Chloratbildung mehr ein, sondern die Chloratbildung erfolgt fast ausschließlich sekundär. Die Elektrolyse der Chloralkalien liefert jetzt mit etwa 99 % Stromausbeute Chlorat.

Voraussetzung für diese Wirkung der Ansäuerung des Elektrolyten ist, daß die übrigen Bedingungen der Elektrolyse in neutraler Lösung das Zustandekommen einer solchen Hypochloritkonzentration gestatten würden, daß nach Ansäuerung die sekundäre Chloratbildung in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit der Nachlieferung des Hypochlorits Schritt halten kann. Bei lebhafter Elektrolytbewegung und Anwendung von Drahtnetzelektroden wie bei den Versuchen der Uebersicht *B* auf S. 675 ist die in neutraler Lösung verbleibende Hypochloritkonzentration viel zu klein, als daß jene Voraussetzung erfüllt wäre. Säuert man bei dieser Anordnung im stationären Zustande die Lösung so weit an, daß etwa ein Drittel der hier herrschenden kleinen Hypochloritkonzentration in unterchlorige Säure übergeht, so hat das gemäß der Verminderung von $c_{ClO'}$ nur zur Folge, daß vorübergehend die anodische Sauerstoffentwickelung etwas zurückgeht; die Gesamtkonzentration an Hypochloritsauerstoff steigt dann etwas an, bis wieder im stationären Zustand die Sauerstoffentwicklung fast den alten Wert erreicht, die anodische Chloratbildung waltet unter solchen Umständen also durchaus vor[3]. Daraus folgt, daß man, um der sekundären Chloratbildung tunlichst Geltung zu verschaffen, unter solchen Bedingungen arbeiten muß, unter denen durch Ausbildung der anodischen Diffusionsschicht die anodische Chloratbildung tunlichst hintenan gehalten wird, d. h. an möglichst ruhendem Elektrolyten und mit Anoden

[1] Z. Elektroch. 9, 196—198 (1903).
[2] Z. Elektroch. 8, 11 (1902).
[3] Ch. Hoerbye, Dipl. Arb. Dresden 1915.

aus Platinblech, die mit tunlichst hoher Stromdichte zu belasten sind; günstig in dieser Richtung ist auch hohe Chloridkonzentration.

Die erforderliche schwache Ansäuerung kann man einer Chloridlösung durch mannigfaltige Mittel erteilen, z. B. durch Bikarbonat [1]), Flußsäure [2]), durch Zusatz von Bichromat statt Monochromat oder durch Einleiten von freiem Chlor [3]). Am sichersten beherrscht man aber die Verhältnisse, wenn man, nachdem der Strom schon eine erhebliche Hypochloritmenge gebildet hat, dem anfangs neutralen Elektrolyten so viel konzentrierte Salzsäure zusetzt, daß etwa $^1/_3$ seines Hypochlorits in unterchlorige Säure übergeht. Das ist der Weg, um die von der Theorie erwarteten günstigen Stromausbeuten dauernd zu erzielen [4]).

Hervorzuheben ist auch, daß bei Gegenwart von Calcium- oder Magnesiumsalzen in neutralen Alkalichloridlösungen an der Kathode Kalk oder Magnesia ausfällt, und daß diese Alkalienentziehung einer Ansäuerung gleichkommt, daß also diese Stoffe, ebenso wie überhaupt alle Salze, welche schwerlösliche Hydroxyde geben, der Stromausbeute an Chlorat günstig, der Gewinnung einer möglichst hohen Hypochloritkonzentration aber ungünstig sind [5]).

Die Chloridelektrolyse in schwach angesäuerter Lösung bietet freilich einen Nachteil. Die unterchlorige Säure kann in einer Chloridlösung nur im Gleichgewicht mit freiem Chlor bestehen. Da sich aber aus der Lösung dauernd Wasserstoff entwickelt, wird der Partialdruck des Chlors über der Lösung fortwährend vermindert, und es muß sich also dauernd Chlor aus dem Elektrolyten entwickeln, auf Kosten von unterchloriger Säure: $HOCl + Cl' \rightarrow H_2O + Cl_2$. Dadurch wird nicht nur ein wertvolles Produkt der Elektrolyse fortgeführt, sondern auch die Geschwindigkeit der sekundären Chloratbildung (vgl. Formel [δ], S. 656) herabgesetzt und damit die anodische Chloratbildung allmählich wieder gesteigert und die Stromausbeute verschlechtert. Um sie aufrecht zu erhalten, müßte man dauernd der Lösung kleine Mengen Salzsäure oder — vielleicht bequemer — von Chlorgas zuführen [6]). Die Schwierigkeit läßt sich leicht überwinden, wenn man bedenkt, daß die Aufgabe der sekundären Chloratbildung darin besteht, eine der angewandten Stromstärke entsprechende Chlor- bzw. Hypochlorit*menge* in der gleichen Zeit, in der sie entsteht, in Chlorat zu verwandeln. Die *Konzentration* der unterchlorigen Säure und die ihr entsprechenden Chlorverluste können aber niedrig gehalten werden, wenn man sich mit einer kleinen Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären Chloratbildung begnügen darf. Da die Reaktionsgeschwindigkeit die in der Zeiteinheit und in der Raumeinheit durch einen chemischen Vorgang hervorgerufene Mengenverminderung mißt, kann der obigen Forderung auch bei kleiner Geschwindigkeit der sekundären Chloratbildung genügt werden, wenn man ihr nur genügend viel Raumeinheiten zur Verfügung stellt, in denen sie die vom Strom jeweils erzeugte Hypochloritmenge umsetzen kann, wenn man also das Lösungsvolumen im Verhältnis zur Stromstärke genügend groß wählt, mit kleiner Stromkonzentration arbeitet. Während der lediglich auf Elektrodenvorgängen beruhende Verlauf der Chloridelektrolyse in neutraler Lösung als vom Lösungsvolumen sich unabhängig gezeigt hat, bedingen wieder [7]) die in angesäuerter Lösung maßgebenden sekundären Vorgänge eine Abhängigkeit vom Lösungsvolumen [8]). So kann man an glatter Platinanode mit 0,5 Amp. ($D_A = 0{,}044$ Amp./qcm) in 360 ccm einer

---

[1]) D. R. P. 83 536 (1894) und 89 844 (1896).
[2]) D. R. P. 153 859 (1902) und Z. Elektroch. **10**, 781 (1900).
[3]) D. R. P. 202 500.
[4]) Z. Elektroch. **8**, 11 (1902).
[5]) Z. anorg. Ch. **22**, 57 ff. (1899); vgl. auch D. R. P. 195 639, Z. Elektroch. **16**, 1010 (1910).
[6]) Vgl. das oben angeführte D. R. P. 202 500.
[7]) Vgl. die Erscheinungen bei der Hydrosulfitdarstellung, S. 609.
[8]) E. MUELLER und P. KOPPE, Z. Elektroch. **17**, 421 (1911).

chromathaltigen, 20prozentigen *NaCl*-Lösung, also bei einer Stromkonzentration von 0,0014 Amp./ccm, bei 10°, eine Stromausbeute von 93% erzielen, während in den Zellengasen keine nachweisbaren Chlormengen entweichen, und im stationären Zustande die in 100 ccm vorhandene *HOCl* 0,104 g *O*, das *NaOCl* 0,194 g *O* entspricht. Ist aber das Lösungsvolumen 60 ccm, die Stromkonzentration also die sechsfache wie im vorhergehenden Falle, und befindet sich im stationären Zustande wieder etwa die gleiche *HOCl*-Konzentration wie vorher, so bleibt eine 0,356 g *O* entsprechende Menge *NaOCl* in der Lösung, und die Stromausbeute beträgt nur 87%, während zugleich eben nachweisbare Chlormengen entweichen. Wollte man auch bei diesem Versuch die Ausbeute auf 93% steigern, so müßte man die Konzentration der unterchlorigen Säure erhöhen, und das würde ein verstärktes Fortgehen freien Chlors zur Folge haben. Namentlich bei höherer Temperatur dürfte bei kleiner Stromkonzentration eine sehr schwache Ansäuerung des Elektrolyten genügen, um Stromausbeuten über 90% dauernd aufrecht zu erhalten. Die Bedingung kleiner Stromkonzentration muß mit der oben als zweckmäßig erkannten der Benutzung hoher Stromdichte vereinigt werden, d. h. man wird zweckmäßig mit tunlichst kleiner Anode aus Platinblech arbeiten.

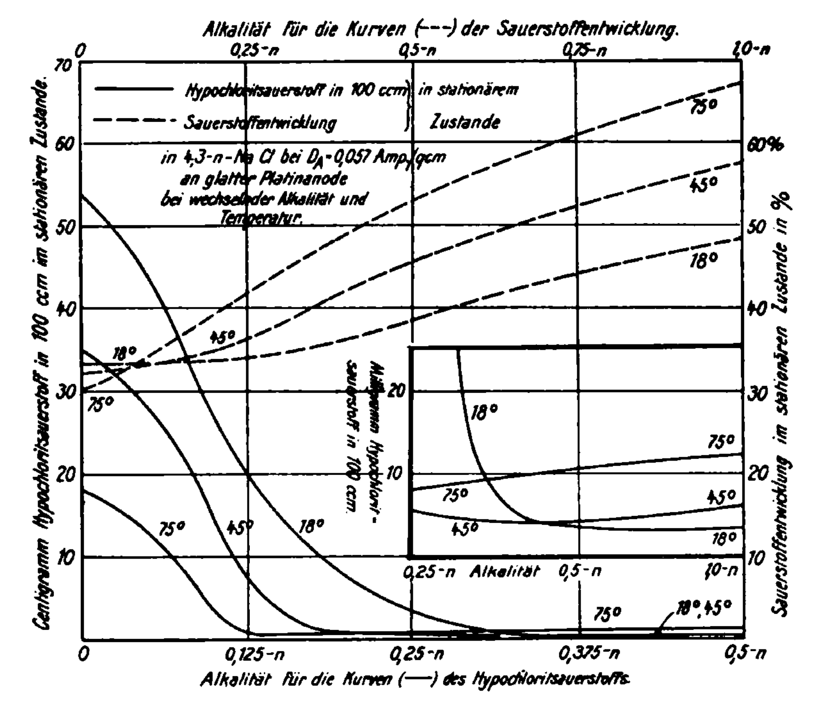
γ) Wesentlich anders und nicht minder interessant gestaltet sich der Verlauf der Alkalichloridelektrolyse in alkalischer Lösung. Da die OH'-Entladung in $^1/_1$-*n*-alkalischer Lösung theoretisch bei + 0,41 Volt beginnen kann, und tatsächlich bei + 0,7 Volt beginnt, so wäre, wenn dieser Vorgang nicht sehr erhebliche Verzögerungen erführe, eine gleichzeitige Entladung von Chlorionen in merklichem Maße ausgeschlossen. An sehr starker und frisch kathodisch polarisierter Platinierung findet z. B. auch bei $D_A = 0{,}017$ Amp./qcm in $^1/_1$-*n*-alkalischer 3,6-*n*-*NaCl*-Lösung im Anfang der Elektrolyse nur Sauerstoffentwicklung statt, und keine Spur von aktivem Sauerstoff tritt in der Lösung auf. Belädt sich aber die Platinierung mit Sauerstoff, so ist, wie wir oben (S. 666) schon sahen, selbst in $^1/_1$-normal alkalischer Lösung die Verzögerung, welcher die Sauerstoffentwicklung unterliegt, groß genug, daß man das Potential schon bei kleiner Stromdichte bis nahe an das Chlorpotential heranbringen kann; dann entsteht auch in einer stärkeren Chloridlösung bei dieser Alkalität schon mit kleiner Stromausbeute Hypochlorit neben etwas Chlorat, während die Sauerstoffentwicklung noch den größten Teil des Stromes befriedigt. Steigert man aber an platinierter Anode die Stromdichte, oder wendet man eine glatte Platinanode an, so liegt das Potential der Anode über dem Chlorpotential, und die Entladung der Chlorionen kann auch in $^1/_1$- oder $^2/_1$-*n*-alkalischer, stärkerer Chloridlösung in reichlichem Maße stattfinden. Erfolgt sie bei solcher Alkalität, so verschwindet das freie Chlor auch dicht an der Anode sehr schnell und weitgehend, indem die Gleichgewichte (8a) durch die größere OH'-Konzentration ganz zugunsten der ClO' verschoben werden; diese Anionen aber müssen, da sie in etwas höherer Konzentration leichter der anodischen Stromwirkung unterliegen als die Cl', alsbald weitgehend von dieser ergriffen und in Chlorat umgewandelt werden; nur sehr kleine Mengen des zunächst entstehenden Hypochlorits können im Elektrolyten verbleiben. Daß dies tatsächlich eintritt, ist lange, ehe man die theoretische Erklärung fand, von F. Oettel[1]) in seinen für die Kenntnis der Chloridelektrolyse grundlegenden Arbeiten erkannt worden. Da nur das Hypochlorit der kathodischen Reduktion unterliegt, bedarf es hier keines Chromatzusatzes, um die Herstellung chlorsaurer Salze ohne zu große, durch Reduktion veranlaßte Stromverluste durchzuführen. Es liegt hier in der sofortigen Weiterentladung der zunächst entstandenen ClO' ein ähnlicher Fall vor wie bei der Reduktion des Nitrobenzols, wo ebenfalls das zunächst entstehende Nitrosobenzol

---

[1]) Z. Elektroch. 1, 474 (1894).

bis auf ganz geringe Mengen alsbald weiter reduziert wird, weil es diesem Vorgange leichter unterliegt als das Ausgangsmaterial (S. 590).

Ein stärkerer Alkalizusatz zu einer Chloridlösung hat also für den Verlauf der Anodenvorgänge an glattem Platin eine ähnliche Wirkung wie lebhafte Elektrolytbewegung und Benutzung kleiner Stromdichten an Drahtnetzelektroden: der stationäre Zustand in bezug auf die Hypochloritkonzentration und die anodische Sauerstoffentwicklung wird schon sehr bald nach Beginn der Elektrolyse erreicht [1]). Diesem Zustande nähert man sich in nicht gerührtem Elektrolyten stetig, wenn man einer neutralen Chloridlösung allmählich wachsende Mengen von Alkali hinzufügt. Sind diese noch sehr klein, so werden sie sehr bald nach Beginn der Elektrolyse dicht an der Anode durch das frei werdende Chlor verbraucht werden, sofern im ruhenden Elektrolyten eine etwas dickere anodische Diffusionsschicht sich ausbildet. Der Einfluß des Alkalizusatzes besteht dann darin, daß auch



Figur 132.

OH' mit *ClO'* neben den *Cl'* nach der Anode wandern bzw. diffundieren und zusammen mit den *ClO'* auf Verschiebung der Gleichgewichte (8a) zugunsten der *ClO'* und auf deren anodische Entladung hinwirken. Diese kann also jetzt den für den stationären Zustand erforderlichen Betrag bei um so kleinerer Hypochloritkonzentration im Elektrolyten erreichen, je mehr man den Alkalizusatz erhöht. Schließlich wird die Alkalikonzentration für sich allein auch nach Stromschluß dicht an der Anode genügend viel *OH'* ergeben, daß sich hier aus dem frei werdenden Chlor alsbald die für den stationären Zustand erforderliche *ClO'*-Konzentration bildet; dann bedarf es keiner Ansammlung von Hypochlorit im Elektrolyten mehr: der stationäre Zustand ist schon sehr bald nach Beginn der Elektrolyse erreicht. Bis zu dem hierzu erforderlichen Alkalitätsgrade ist dieser Zustand in der gleichen Weise wie in neutraler Lösung gekennzeichnet, d. h. bei nicht zu geringer Chloridkonzentration durch eine Sauerstoffentwicklung

[1]) Z. Elektroch. 9, 204 (1903).

von 33,3 % der Stromarbeit. Erst wenn eine weitere Steigerung der Alkalität eintritt, überschreitet die anodische Sauerstoffentwicklung im stationären Zustande diesen Betrag; wie weit sie 33,3 % übersteigt, hängt von den äußeren Bedingungen ab. Die Kurven der Fig. 132 erläutern für mehrere Temperaturen diese Wirkung steigenden Alkalizusatzes auf die im stationären Zustande eintretende Hypochloritkonzentration und Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse einer 4,3-normalen Chlornatriumlösung, die zur Vermeidung der sonst wenigstens in schwächer alkalischer Lösung nicht ausbleibenden Reduktion mit 0,2 % K_2CrO_4 versetzt war; zu beachten ist, daß für die Sauerstoffkurven der Abszissenmaßstab doppelt so hohe Alkalitätsbeträge bedeutet als für die Hypochloritkurven[1]). Wie man nach dem Vorhergehenden ohne weiteres versteht, bedarf es zur Erreichung der sehr bald sich konstant einstellenden kleinen Hypochloritkonzentrationen um so geringerer Alkalität, je niedriger unter sonst gleichen Bedingungen schon in neutraler Lösung die im stationären Zustande bestehende Hypochloritkonzentration ist.

Man kann auch — unter Berücksichtigung des verschiedenen Abszissenmaßstabes — den Kurven entnehmen, daß, zumal bei 18° und 45°, wenn die Zunahme der Alkalität gerade das Eintreten der kleinen und sehr bald etwa konstanten Hypochloritkonzentration erlaubt, die anodische Sauerstoffentwicklung kaum den Betrag von 33,3 % überschritten hat. Von da an aber erhebt sie sich, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Das hat seinen Grund darin, daß unter dieser Bedingung die der anodischen Sauerstoffentwicklung entgegenstehenden Reaktionswiderstände vermindert werden (S. 332), diese also immer leichter vonstatten geht. Die dadurch bei höherer Temperatur veranlaßte Verminderung des Anodenpotentials hat auch zur Folge, daß größere Anteile des zudem jetzt mit verringerter Stromausbeute erzeugten Hypochlorits der Chloratbildung entgehen als bei tieferer Temperatur; die kleinere, in 10fachem Ordinaten- und sich verkürzendem Abszissenmaßstabe gezeichnete Kurventafel in Fig. 132 veranschaulicht dies. Nach Eintritt der kleinen Hypochloritkonzentrationen ist also der Temperatureinfluß auf diese gerade der entgegengesetzte wie vorher.

Bei geringer Alkalität sind, ganz wie in neutraler Lösung, die Versuchsbedingungen in erster Linie dadurch auf den Verlauf der Alkalichloridelektrolyse von Einfluß, daß sie vom Elektrolyten her auf das Zustandekommen der im stationären Zustande zur Entladung erforderlichen ClO'-Konzentration in der Diffusionsschicht einwirken. Ist diese Konzentration aber durch die Alkalität des Elektrolyten von vornherein gegeben, so werden die Versuchsbedingungen in erster Linie dadurch den Gang der Einscheinungen beeinflussen, daß sie auf die Lage des bei anodischer Sauerstoffentwicklung sich einstellenden Anodenpotentials einwirken, also eine Aenderung in der Anode hervorrufen können. In stärker alkalischer Chloridlösung kommen daher für die Beurteilung der Wirkung wechselnder Versuchsbedingungen etwas andere Gesichtspunkte in Betracht als in neutraler oder schwach alkalischer Lösung.

Von den beiden auf S. 676 für die Wirkung einer Stromdichteänderung in neutraler Lösung in Betracht kommenden Einflüssen wird also in stärkerer alkalischer Lösung derjenige auf das Anodenpotential vorwalten, und eine Verminderung der Stromdichte hier einer Vermehrung der im Elektrolyten verbleibenden ClO' günstig sein. In gleicher Richtung wirkt Platinierung der Anode unter gleichzeitiger starker Vermehrung der Sauerstoffentwicklung, also Verminderung der Stromausbeute. Die folgenden Daten erläutern diese Einflüsse. In 200 ccm einer $^1/_1$-n-alkalischen 3,6-n-$NaCl$-Lösung wurde bei 17° gefunden[2]):

---

[1]) Nach Versuchen von N. NIELSEN im Dresdener Laboratorium 1911. — Vgl. auch E. MUELLER, Z. anorg. Ch. 22, 57 (1899).

[2]) Z. Elektroch. 9, 201 (1903).

Anode	Stromstärke in Amp.	D_A in Amp./qcm	Versuchsdauer in Std.	Sauerstoffentwicklung in %	Chloratsauerstoff in g	Hypochloritsauerstoff in g
platiniert . .	2,0	0,067	7 1/4	70	1,136	0,087
glatt . . .	2,0	0,067	6 1/4	58	1,639	0,0012
glatt . . .	0,5	0,017	24	58	1,586	0,0032

Daß in der Tat bei allmählicher Steigerung des Anodenpotentials in stärker alkalischer Lösung die zunächst schwache Entladung von Cl' wesentlich zu Hypochlorit führt, und erst bei weiterer Potentialsteigerung die ClO' an den anodischen Vorgängen reichlicher teilnehmen und Chlorat bilden, lehren folgende Beobachtungen an einer platinierten Anode von 14 qcm in 1/1-*n*-alkalischer 3,6-*n*-*Na*-Lösung[1]).

Anodenpotential in Volt ε_h	Stromstärke in Amp.	Versuchsdauer in Std.	% Stromsausbeute an		
			gesamtem aktiven Sauerstoff	Hypochloritsauerstoff	Chloratsauerstoff
+ 0,81	sehr klein	22	—	0,0	—
+ 0,93 bis 0,99	0,016	22	—	0,9	—
+ 1,02 bis 1,23	0,28 bis 0,14	21	3,2	2,6	0,6˙
+ 1,308 bis 1,312	0,5 bis 0,4	6	16,4	8,2	8,2

Die Vorgänge bei der Alkalichloridlösung gestalten sich also auch in alkalischer Lösung in allen Einzelheiten so, wie man erwarten muß, wenn der primäre Vorgang in der Entladung von Chlorionen zu freiem Chlor besteht[2]). Die hierbei entstehenden, alkalischen Hypochloritlösungen können, wie oben für solche, aber chloridfreie, Lösungen angegeben wurde, an glattem Platin sowohl der anodischen als auch der primären Chloratbildung, an platiniertem Platin aber nur der letzteren unterliegen. Gleiches dürfen wir wohl auch für das Schicksal des in alkalischer Chloridlösung entstehenden Hypochlorits vermuten, wenn auch eine nähere Untersuchung über diese Frage noch nicht vorliegt.

δ) Besondere Erwähnung verdient noch das Verhalten der Alkalichloridlösungen bei der Elektrolyse an Kohlenanoden[3]), während alle im Voraufgehenden erörterten Erscheinungen an Platinelektroden beobachtet sind. Der wichtigste Unterschied der Kohlenelektroden von den Platinelektroden besteht darin, daß jene stes porös, diese aber massiv sind. Während also die Elektrolyse **an** diesen stattfindet, und man bei ihnen stets in der Lage ist, durch geeignete Rührvorrichtungen allzu weitgehende Verarmungen an den abzuscheidenden Ionen zu verhindern, findet hier die Elektrolyse auch reichlich **in** den Kohlen statt. Der in den Poren befindliche Elektrolyt verarmt dadurch sehr bald an Chlorid und kann dieses durch zuwandernde oder zudiffundierende Cl' schwerer ergänzen, als es an einer massiven Metallelektrode möglich ist, da dort der Diffusionsweg weit länger ist. Bei Benutzung von Kohlenanoden werden also bald sehr viel verdünntere Chloridlösungen als der angewandte Elektrolyt

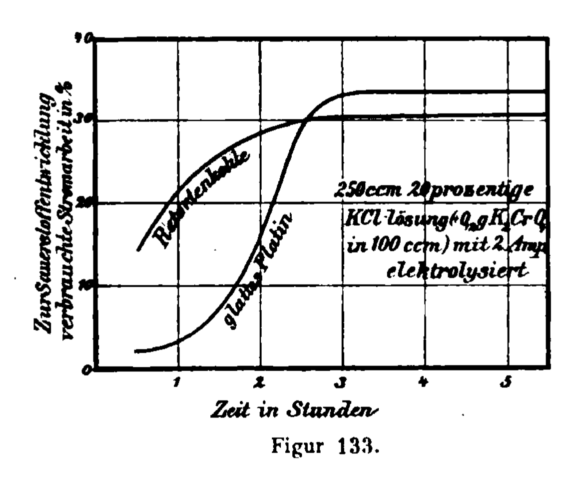
[1]) Z. Elektroch. 9, 201 (1903).

[2]) Würde dagegen im Sinne der oben (S. 666) gegebenen Erörterungen eine unmittelbare Entstehung von Chlorat aus Cl' und OH' eintreten können, so müßte sie gerade bei niederem Anodenpotential vor der Entladung der Cl' bzw. der Hypochloritbildung vorwalten.

[3]) L. SPROESSER, Z. Elektroch. 7, 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083 (1901).

die Poren der Elektrode erfüllen. Da in diesen die Entladungsvorgänge schwerer erfolgen als in den äußeren, stärkeren Lösungen, sollte man meinen, daß nach kurzer Elektrolysendauer die Elektrodenvorgänge sich auf die äußere Oberfläche der Kohle zurückziehen müssen. Dem wirkt es entgegen, daß es eine außerordentliche Vergrößerung der wirksamen Elektrodenfläche bedeutet, wenn die Entladungsvorgänge auch an den Porenwandungen stattfinden; das aber bewirkt durch die Verminderung der Stromdichte eine Verminderung des Anodenpotentials. Daraus folgt, daß, soweit der Spannungsbetrag, den der innere Widerstand der Kohle bis an die Porenwandungen, das hier herrschende Anodenpotential und der Leitungswiderstand der in den Poren befindlichen Lösung ergeben, insgesamt nicht größer ist als der, welchen die Elektrolyse an der äußeren Oberfläche durch den Widerstand der Kohle bis an deren äußerste Teile und durch das hier herrschende Anodenpotential bedingt, die Anodenvorgänge auch in den Poren stattfinden werden. Sie werden sich zwischen Porenwände und äußere Oberfläche so verteilen, daß für den auf diese oder auf jene entfallenden Anteil der gesamten Stromdichte die eben erwähnten Spannungsbeträge einander gleich sind.

Wird eine erheblich verdünnte, neutrale Chloridlösung, wie sie bei Stromdurchgang in den Poren einer Kohlenoberfläche sich herausbildet, elektrolysiert, so findet, wie wir wissen, schon sehr bald anodische Chloratbildung und eine reichliche Sauerstoffentwicklung statt, welche, da an ihr auch die Entladung von OH' Anteil hat, zumal bei höherer Temperatur den Betrag von 33,3 % im stationären Zustande weit überschreiten kann. In solcher Weise verläuft nun in der Tat im allgemeinen die Elektrolyse stärkerer neutraler Alkalichloridlösungen an Kohlenanoden, ein Zeichen, daß sie wirklich auch im Innern mindestens der in den Oberflächenschichten der Kohlen vorhandenen Poren stattfindet. Es kann also das Hypochlorit an einer Kohlenanode nicht soweit und nicht mit der gleichen Stromausbeute angereichert werden, wie an einer Platinanode, welche die gleiche Fläche bedeckt wie die Kohle. Figur 133 gibt einen Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Sauerstoffentwicklung an Kohle und glattem Platin, bei der Elektrolyse von 250 ccm einer 20 g KCl in 100 ccm enthaltenden, neutralen, chromathaltigen Lösung mit 2 Amp., $D_A = 0{,}043$ Amp./qcm am Platin, 0,033 Amp./qcm an der Kohle. Am Platin stieg dabei die Hypochloritkonzentration auf 0,42 g, an der Kohle aber nur auf 0,2 g. Bei höherer Temperatur steigt auch an Kohlen, ganz wie bei der Elektrolyse sehr verdünnter Chloridlösungen am Platin, die anodische Sauerstoffentwicklung erheblich über $^1/_3$ der Stromarbeit hinaus.



Figur 133.

Der somit bei der Chloridelektrolyse an Kohlenanoden reichlich frei werdende Sauerstoff entweicht nun nicht vollständig als solcher, sondern greift die Kohlen lebhaft an, indem er sie wesentlich zu Kohlensäure, daneben aber auch zu anderen Oxydationsprodukten, verbrennt. Die entstehende Kohlensäure entweicht bei der ohne Diaphragma ausgeführten Chloridelektrolyse zum kleineren Teil, meist geht sie unter Bikarbonatbildung in den Elektrolyten über, säuert diesen an und veranlaßt also Verminderung seines Hypochloritgehaltes.

Bei dem Angriff der Anodenkohlen durch elektrolytischen Sauerstoff findet, wie früher (S. 451) dargetan wurde, neben der chemischen Verbrennung auch

eine mechanische Zerstörung statt. Diese bleibt auch bei der Chloridelektrolyse nicht aus und kann manchmal bei sehr ungleichförmigen, zumal sehr weichen Kohlen einen viel stärkeren Gewichtsverlust der Anoden durch abfallende Teilchen herbeiführen, als es der auf dem chemischen Angriff des Sauerstoffs beruhende ist.

Da das Chlor die Kohlenanoden nur sehr wenig angreift, so erfolgt ihr Angriff bei der Chloridelektrolyse fast nur insofern, als an den Anoden Sauerstoffentwicklung stattfindet. Diese hängt aber nach dem oben Gesagten bei gegebenem Elektrolyten vor allem von dem Grade und der Art der Porosität der Kohlen ab. Nehmen wir eine geringe Stromdichte an, welche jedenfalls klein genug sei, daß die Spannungsverluste beim Vordringen des Stromes in den Kohlen bis an die äußerste Oberfläche zu vernachlässigen sind, also nur der Elektrolyt in den Poren bzw. an der äußeren Oberfläche für die Vorgänge maßgebend ist, so wird bei einer Kohle von geringer Porosität die Verminderung der Stromdichte, welche durch die Verlegung der Elektrolyse an die Porenwände hervorzurufen wäre, weniger beträchtlich und bei dem geringen Diffusionsquerschnitt die Verarmung des Elektrolyten in den Poren besonders stark werden. Infolgedessen kann der Anodenvorgang die äußere Oberfläche der Kohle bevorzugen, und es werden sich die Erscheinungen denen nähern, die an einer Platinanode eintreten würden; der stets von der Kohle dem Elektrolyten erteilte Bikarbonatgehalt wird dann auch die Sauerstoffentwicklung an der Elektrode herabdrücken. Bei starker Porosität der Kohle aber wird ein beträchtlicher, wenn nicht der größte Teil des Anodenvorganges sich auf den in den Poren befindlichen Elektrolyten erstrecken. Die dabei entstehende nur kleine ClO'-Konzentration wird von den HCO_3' in der Verhinderung einer durch die OH'-Entladung möglichen stärkeren Steigerung der $H^{\cdot}$ in der Porenlösung unterstützt, so daß einem starken Anwachsen der anodischen Sauerstoffentwicklung hier nichts im Wege steht. Auch bei gleichem Grade der Porosität können ähnliche Unterschiede im Verhalten der Kohlenanoden bei wechselnder Form der Poren eintreten, indem zahlreiche feinere Poren der Sauerstoffentwicklung stärker entgegenwirken als wenige, aber größere und leichter zugängliche Poren.

Erhöht man an einer stark porösen Kohle die Stromdichte von kleinen Werten an aufwärts, so wird, durch die fortschreitende Verminderung der Konzentration des Elektrolyten in den Poren, der auf die äußerste Oberfläche der Kohle entfallende Teil des Stromes vergrößert, das Verhalten einer Kohle von hoher Porosität dem einer solchen von niederer Porosität genähert, die Sauerstoffentwicklung aus einer gegebenen Chloridlösung vermindert. Bei immer weiterer Steigerung der auf die ganze, von der Elektrode bedeckten Fläche bezogenen Stromdichte muß deren wirklicher Betrag an den äußersten Teilen der Kohle sehr hohe Werte annehmen, und an diesen die Verarmung des Elektrolyten eine sehr große werden. Da aber auch in den Poren eine sehr verdünnte Chloridlösung vorhanden ist, kann der in diesen enthaltene Elektrolyt dann wieder mehr an den Anodenvorgängen teilnehmen, zumal bei immer höherer Stromdichte der Spannungsverlust immer größer wird, den der Strom in der Kohle selbst beim Vordringen bis zu den äußersten Teilen von deren Oberfläche findet. So wird bei höheren Werten der Stromdichte deren weitere Steigerung die Sauerstoffentwicklung wieder erhöhen können, diese wird also — wenigstens an stark porösen Kohlen — beim Aufsteigen von kleinen Beträgen der Stromdichte an durch Mindestwerte gehen. Wir werden später auf diese Beziehungen noch zurückkommen.

Diese Umstände bedingen nun nicht allein den Verlauf der Chloridelektrolyse an Kohlenanoden, sondern auch deren Haltbarkeit im Gebrauch. Wie wir noch sehen werden, benutzt man zurzeit in der Technik allgemein Kohlenanoden besonders bei den zur Darstellung von Chlor betriebenen elektrolytischen Verfahren. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Verhalten der Kohlen bei dieser

Arbeitsweise dem bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma völlig parallel läuft. Diese gestattet nun auch ein sehr einfaches Verfahren, nach dem man verschiedene Anodenkohlen nach ihrer Haltbarkeit bei der Chloridelektrolyse zahlenmäßig miteinander vergleichen kann.

Zu diesem Behufe elektrolysiert man mit einer Anode aus der zu untersuchenden Kohle eine neutrale, mit Chromat versetzte Chlornatriumlösung zweckmäßig bei 60° in einem verschlossenen, das Auffangen der vom Strome entwickelten Gase gestattenden Gefäße. Gleichzeitig befinden sich ein Knallgas- und ein Kupfercoulometer im Stromkreis. Durch zeitweisen Vergleich der aus ersterem und aus der Chloridlösung entweichenden Gase ermittelt man in verschiedenen Stadien der Elektrolyse die Stromausbeute (S. 48) und bestimmt deren mittleren Wert während der über mehrere Stunden auszudehenden Elektrolysendauer. Am Schluß ermittelt man die in der Lösung vorhandene Menge an aktivem Sauerstoff und findet durch deren Vergleich mit der im Kupfercoulometer niedergeschlagenen Kupfermenge die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff. An Platinanoden müssen die auf beiden Wegen gefundenen Stromausbeuten die gleichen sein. An Kohlenanoden aber tritt zwischen beiden eine Differenz auf, welche daher rührt, daß hier ein Teil des an der Anode nicht zur Entwicklung von Sauerstoffgas verbrauchten Stromes keinen aktiven Sauerstoff liefert, sondern die Anode verbrennt. Diese Differenz wird also die auf die Zerstörung der Anode aufgewandte Stromarbeit ergeben und ein Maß der Haltbarkeit der betreffenden Kohle bei der Chloridelektrolyse sein. Wenn man 250 ccm einer Lösung, welche 50 g reines $NaCl$ und 0,5 g K_2CrO_4 enthalten, 6 Stunden mit 2,1 Ampere und jedesmal einer 7,0 × 4,5 qcm großen, zwei gleichen Kathoden gegenüberstehenden Kohlenanode bei 60° elektrolysiert, so gewinnt man nach diesem Verfahren einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Angreifbarkeit der als Anode benutzten Kohlenart bei der Chloridelektrolyse. In der folgenden Uebersicht sind die Ergebnisse zusammengestellt, welche in solcher Weise für eine Reihe sehr verschiedener, ums Jahr 1900 technisch gebrauchter Anodenkohlen gefunden wurden; außerdem sind die Kohlen durch ihre Porosität und ihren Aschengehalt gekennzeichnet.

Bezeichnung der Kohle	Porenvolumen in % des Gesamtvolumens	Aschengehalt	% Anteil der anodischen Stromarbeit benutzt zur		Nach Behandlung mit 370 Amp./Std. bei der Elektrolyse 60° heißer Chloridlösungen war der Gewichtsverlust	
			Erzeugung von aktivem Sauerstoff	Zerstörung der Anodenkohlen	durch Oxydation	durch Abfall
1. Acheson-Graphit	22,9	0,8	69	7,5	—	—
2. Künstlicher Graphit von Le Carbone, Paris	23,2	3,0	54	16	—	—
3. Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	63	12	7,3 g	3,7 g
4. Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	52	24	10,4 g	3,4 g
5. Künstliche Kohle, weich, dicht	22,2	1,8	61	20	—	—
6. Künstliche Kohle, sehr feinkörnig, hart	21,1	2,3	56	27	13,0 g	10,6 g

Bezeichnung der Kohle	Poren-volumen in $^0/_0$ des Gesamt-volumens	Aschen-gehalt	$^0/_0$ Anteil der anodischen Stromarbeit benutzt zur		Nach Behandlung mit 370 Amp./Std. bei der Elektrolyse 60° heißer Chloridlösungen war der Gewichtsverlust	
			Erzeugung von aktivem Sauerstoff	Zerstörung der Anoden-kohlen	durch Oxydation	durch Abfall
7. Künstliche Kohle, äußerst hart	—	6,1	45	31	—	—
8. Künstliche Kohle, sehr hart	22,5	1,1	46	37	16,0 g	5,0 g
9. Künstliche Kohle, weich und leicht bearbeitbar	27,8	4,2	44	41	16,1 g	32,5 g

Von allen hier angeführten Kohlen erscheint also der Acheson-Graphit für die Chloridelektrolyse am besten geeignet[1]). Er ist auch unübertroffen geblieben, wenngleich die fortschreitende Technik der Kunstkohlen auch solche Arten von ihnen herzustellen gewußt hat, die sich ihm noch mehr nähern als die angeführte Kunstkohle 5; immerhin dürfte diese und Kohle 6 der Typus der meisten künstlichen Kohlen von guter Beschaffenheit sein[2]).

In theoretischer Hinsicht zeigt die Uebersicht, daß, wie schon begründet wurde, die Angreifbarkeit der Kohlen nicht parallel dem Gesamtbetrage der Porosität ist, und man sieht ferner, daß an minder guten Kohlen bei der Elektrolyse einer starken Chloridlösung bei 60° mehr als die Hälfte des Stromes zur Entwicklung gasförmigen bzw. die Kohlen verbrennenden Sauerstoffs verbraucht wurde. Hierzu ist eine sehr bedeutende Verdünnung der in den Poren zur Elektrolyse gelangenden Chloridlösung erforderlich.

Wenn oben gesagt wurde, daß Kohlen an sich so gut wie unangreifbar seien durch Chlor, so bedarf das einer Einschränkung für solche Kohlen, welche durch ungenügendes Brennen noch reichlichere Mengen Bitumen, also auch von Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten. Aus derartigen Kohlen entstehen unter der Wirkung des Chlors chlorierte Produkte, im Sinne der allgemeinen Gleichung:

$$C_nH_m + Cl_2 \rightarrow C_nH_{(m-1)}Cl + HCl. \qquad (22)$$

Da hierbei auf 2 Aequivalente Chlor, welche verschwinden, 1 Aequivalent Salzsäure entsteht, muß bei der Alkalichloridelektrolyse ohne Diaphragma bei Benutzung solcher bituminösen Kohlen der Elektrolyt alkalisch werden. Dadurch kann man leicht das Vorhandensein solcher Kohlen ermitteln. Ganz das gleiche Verhalten müssen natürlich auch Kohlen zeigen, denen man ihre Porosität durch Tränken mit Paraffin, Teer und ähnlichem zu nehmen gesucht hat, was oft geschieht.

b) Elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen (Hypochloriten)[3]).

Die Möglichkeit, bei der Elektrolyse von Alkali-, insbesondere Natriumchloridlösungen zu Hypochlorit zu gelangen, benutzt man schon seit längerer

---

[1]) Z. Elektroch. **9**, 286 (1903).

[2]) H. Joost, Dissert. Dresden 1910, S. 44—49, 57—64.

[3]) V. Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche, Halle bei W. Knapp, 1903; W. Ebert und J. Nussbaum, Hypochlorite und elektrische Bleiche (technischer Teil), Halle bei W. Knapp, 1910; J. Billiter, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie, Bd. II, S. 327 ff., Halle bei W. Knapp, 1909; P. Prausnitz, Z. Elektroch. **18**, 1057 ff. (1912).

Zeit technisch mit Rücksicht auf die gegenüber Pflanzenfasern altbewährten bleichenden Eigenschaften der Hypochlorite, indem man am Ort des Verbrauchs Kochsalzlösungen elektrolytisch mit Hypochlorit tunlichst anreichert.

Vor den auf rein chemischem Wege mittels Natronhydrat und Chlor oder durch Auflösen von Chlorkalk dargestellten Bleichlaugen haben die aus neutralen Alkalichloridlösungen elektrolytisch gewonnenen Hypochloritlösungen den Vorzug, daß sie keinen Alkaliüberschuß enthalten, während in jenen, sei es der Haltbarkeit des Eau de Javelle wegen, sei es aus dem Chlorkalk herstammend, freies Alkali zugegen ist. Ferner schlagen sich beim Bleichen mit Chlorkalk häufig organische Kalkverbindungen in der Faser nieder und verzögern oder verhindern die Bleichung tiefer liegender Teil der Waren. Man muß dann zwischendurch eine längere Behandlung des Bleichgutes mit etwas stärkerer Säure vornehmen, als es nach Benutzung mit Natriumhypochlorit der Fall ist, wo man ebenfalls gewisse in Alkalichloridlösungen schwer lösliche, färbende Stoffe durch freilich gelinde Nachbehandlung, und zwar mit sehr verdünnter Säure, vom Bleichgut entfernt. Da sowohl Alkali- wie Säurelösungen angreifend auf die Pflanzenfaser wirken, erfolgt bei Anwendung elektrolytisch hergestellter Alkalihypochloritlösung die Bleichung unter größerer Schonung der Faser als mit Chlorkalklösung, ein namentlich bei Bleichung feinerer Textilwaren sehr wichtiger Umstand. Da ferner die aus Chlorkalklösung sich abscheidenden Niederschläge gerade auf den von der Oxydation getroffenen, färbenden Bestandteilen entstehen und deren weitere Oxydation hemmen, lenken sie die Tätigkeit des Hypochloritsauerstoffs zum Teil auf die Zellulose selbst ab, welche ja stets, nur wesentlich langsamer als jene Stoffe, ebenfalls dieser oxydierenden Wirkung unterliegt. Darum erreicht man auf einer Faser das gleiche Weiß mit weniger Hypochlorit, wenn man dieses als Natriumsalz statt als Calciumsalz anwendet. Bedenkt man außerdem, daß beim technischen Auflösen des Chlorkalks meist gewisse Teile des Hypochlorits in den Rückständen ungenutzt verbleiben, so ergibt sich auch eine Ersparnis an Hypochloritsauerstoff bei Benutzung des Natriumhypochlorits [1]), welche bei Baumwollwaren durchschnittlich 25 %, bei Sulfitzellstoff weniger beträgt. Da auch der Preis, zu dem vor dem Kriege die neueren technischen Apparate den elektrolytisch erzeugten Hypochloritsauerstoff lieferten, nicht unwesentlich niedriger war, als ihn die Verbraucher zum Einkauf der entsprechenden Menge Chlorkalk aufwenden mußten [2]), so hatte die elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen, die „elektrolytische Bleiche", ausgedehnte Anwendung gefunden.

Das Hypochlorit ist bei der Chloridelektrolyse, wie wir oben sahen, nur in begrenzter Konzentration zu erhalten. Da die anfangs von der Technik hergestellten Apparate für Elektrolytbleichlaugen nur einen Teil der möglichen Konzentration zu gewinnen gestatteten, war es zunächst die Textilindustrie, welche sich dieser Apparate bediente, da sie nur sehr verdünnter Bleichlaugen bedarf; die 1 bis 3 g bleichendes Chlor im Liter (1 bis 3 g Cl_2/l = 0,0226 bis 0,068 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm) [3]), wie sie Wäschereien oder Baumwollbleichereien brauchen, waren durch Verdünnung der mit etwa 10 g Cl_2/l (0,226 g Hypochlorit-

[1]) W. Ebert und J. Nussbaum, a. a. O., S. 299—315; E. Kirchner, Das Papier III D, S. 144 (1910); W. Kind und A. Weindel, Z. angew. Ch. 1909, S. 692; Br. Fraas, Z. Elektroch. 15, 421 (1909). — Zusammenstellung aller diese Frage betreffenden Erfahrungen bei W. Kind, Das Bleichen der Pflanzenfasern, Wittenberg bei A. Ziemsen, 1913, S. 123 ff.

[2]) Vgl. J. Billiter, a. a. O., S. 390.

[3]) Die Technik drückt die Konzentration von Bleichlaugen in Grammen bleichenden Chlors in 1 l aus; bei den obigen theoretischen Erörterungen wurde sie des besseren Vergleichs wegen in Grammen Hypochlorit-O in 100 ccm angegeben. Da zwischen beiden nach der Beziehung 35,45 : 8, d. h. 1 g bleichendes Chlor = 0,226 g Hypochloritsauerstoff, die Umrechnung leicht geschehen kann, und die erstere Ausdrucksweise nun einmal in der Technik die allgemeine ist, soll sie bei den Angaben dieses Abschnittes beibehalten bleiben.

sauerstoff in 100 ccm) gewonnenen Elektrolytlösungen leicht zu erreichen. Auf diesem Gebiete haben die durch große Reinlichkeit und Sicherheit im Betriebe ausgezeichneten kleineren Bleichelektrolyseure, die einen Tagesverbrauch von z. B. 40 bis 60 kg Chlorkalk zu ersetzen vermögen, wie auch etwas größere Typen, große Verbreitung erlangt. Die Papier- und die Zellstoffindustrie aber braucht viel stärkere Bleichlösungen, da sie diese dem mit großen Wassermengen angerührten Bleichgut im Holländer zuzusetzen wünscht. 20 g Cl_2/l genügen meist dieser Anforderung, doch werden auch Bleichlaugen bis 35 g Cl_2/l und mehr verlangt. Die Fortschritte in der Einrichtung der Apparate haben auch diese, an sich ja bei der Chloridelektrolyse leicht erfüllbaren, Forderungen mit der Zeit zu befriedigen gewußt, so daß auch in jenen Industrien große Anlagen von Bleichelektrolyseuren eingeführt worden sind, deren Tageserzeugung mehreren Tausend Kilogrammen Chlorkalk entspricht.

Außer zu Bleichzwecken kann man elektrolytisch gewonnene Hypochloritlösungen von 15 bis 20 g bleichendem Chlor/l auch zur Desinfektion von Trinkwasser oder zur Reinigung von Abwässern anwenden [1]). Gegenüber der Benutzung von Chlorkalk bieten sie hier den Vorteil größerer Sauberkeit und Betriebssicherheit und schließen jede Steigerung des Härtegrades des Wassers aus; es genügt gewöhnlich 1 g bleichendes Chlor für 1 cbm Wasser, das dabei die ganz belanglose Vermehrung seines Chlornatriumgehalts um 5 bis 6 g für 1 cbm erfährt.

α) Theoretische Erörterung der Bedingungen zur technischen Herstellung von Bleichlaugen.

Die oben dargelegte Theorie der Alkalichloridelektrolyse lehrt, daß die Bedingungen zur Erzielung einer möglichst hohen Hypochloritkonzentration mit tunlichst guter Stromausbeute die folgenden sind:

In erster Linie kommt es darauf an, daß

a) die Ausbildung der Diffusionsschicht an der Anode möglichst wenig gestört wird,

b) die Wiederreduktion des Hypochlorits an der Kathode vermieden wird,

c) der Elektrolyt neutrale Reaktion behält;

ist dies tunlichst erfüllt, so ist es weiter noch günstig, daß

α) die anodische Stromdichte hoch,

β) die Chloridkonzentration hoch,

γ) die Temperatur an der Anode niedrig, und

δ) die Anode platiniert ist.

Die Technik hat nun aber nicht nur einen Höchstbetrag an haltbarer Hypochloritkonzentration anzustreben, sondern zugleich darauf zu achten, daß das Ziel mit einem Mindestmaß von Kosten erreicht wird. Ihre Aufgabe besteht also darin, die Grenzen zu suchen, bis zu welchen jene Bedingungen erfüllt werden können, ohne daß ihre Durchführung teurer wird, als die dabei erreichten Vorteile es verdienen.

Für die Erzielung einer möglichst ungestörten Anodenschicht ist die Einrichtung und die Betriebsweise der Apparate ausschlaggebend; wir werden, wenn wir diese besprechen, darauf zurückkommen. Schon K. Kellner, dessen konstruktivem Genie wir die Pionierarbeiten auf diesem Gebiete verdanken, hat die große Wichtigkeit der Innehaltung dieser Bedingung klar erkannt.

Zur Vermeidung bzw. Verminderung der kathodischen Reduktion können alle die früher (S. 597) hierzu angegebenen Maßnahmen dienen.

---

[1]) F. Spillner, Verhandl. d. D. Naturforschervers. 1912; G. Erlwein, Journ. f. Gasbeleuchtg. u. Wasserversorg. 59, 537 (1916).

Da das technische Kochsalz stets größere oder kleinere Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen enthält, werden sich Schutzdiaphragmen von Kalk und Magnesia auf den Kathoden leicht abscheiden, und zwar, wenn jene Salze in zu großer Menge anwesend sind, in solcher Dicke, daß erhebliche Spannungsverluste entstehen. Man darf daher nur ein an Kalk und Magnesia armes Kochsalz benutzen oder muß das Salz zuvor durch Sodazusatz reinigen. Die auch jetzt nicht ausbleibenden kathodischen Diaphragmen geben, zumal bei hoher Stromdichte, schon einen guten Schutz gegen die Reduktion; im Dauerbetrieb werden sie immer stärker und müssen von Zeit zu Zeit durch kurze Umkehrung des Stromes oder durch Waschen mit Salzsäure von den Kathoden wieder entfernt werden, worauf sie sich aufs neue bilden. Eine Erhöhung der Dichtigkeit dieser Diaphragmen, die für ihre gute Wirksamkeit auch bei niederer Stromdichte wichtig ist, erzielt man durch Zusätze organischer Kolloide, von denen sich ein solcher von Natronharzseife (Kolophonium und Soda) bei Gegenwart von etwas Kalkhydrat und Chlorcalcium bewährt hat [1]). Auch der Chromatzusatz wird bei der technischen Herstellung der Bleichlauge vielfach angewandt; das Chromat läßt sich durch Waschen vollständig aus dem Bleichgut entfernen [2]), doch ist das Erfordernis dieser gründlichen Auswaschung unbequem und auch die Beurteilung der erzielten Bleichwirkung durch die Gegenwart des Chromats erschwert, so daß man vielfach den erst erwähnten Schutzmitteln den Vorzug gibt. Jedenfalls braucht man eine stärkere Reduktion des Hypochlorits heut nicht mehr zu fürchten.

Das Neutralhalten des Elektrolyten scheint auf den ersten Blick keine Schwierigkeiten zu bieten. Allein, da man der Einfachheit wegen in offenen oder höchstens lose bedeckten Apparaten zu arbeiten wünscht, hat das Kohlendioxyd der Luft Zutritt, und dieses vermag mit Hypochlorit Bikarbonat und unterchlorige Säure zu bilden: $NaOCl + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + HOCl$. Dadurch aber wird Gelegenheit zur sekundären Chloratbildung gegeben, welche während der Elektrolyse die Stromausbeute, vor allem aber nachher die Haltbarkeit der Bleilauge beträchtlich herabsetzt. Um dem vorzubeugen, weicht man von der theoretischen Forderung völliger Neutralität der Lösungen in der Technik vielfach absichtlich ab und gibt dem Elektrolyten von vornherein einen kleinen Zusatz von Natronhydrat [3]): 0,1 g desselben = 0,025 Aequivalente auf 1 Liter hat sich gewöhnlich als ausreichend erwiesen; diese Alkalität würde, selbst wenn sie erhalten bliebe, wie ein Blick auf die Kurven der Fig. 132 lehrt, die im stationären Zustande auftretende Hypochloritkonzentration noch nicht allzu stark herabsetzen. Eine weitere, bei richtiger Elektrolytbeschaffenheit im Vergleich zur ersteren freilich geringere Ansäuerung bedeutet auch die kathodische Abscheidung von Kalk und Magnesia (S. 679); auch deren schädlicher Wirkung kann auf solche Weise vorgebeugt werden [4]).

---

[1]) D. R. P. 141372.

[2]) V. Engelhardt, a. a. O., S. 230.

[3]) D. R. P. 213590.

[4]) Das Zustandekommen dieser Ansäuerung veranlaßte eine im Beginn der Bearbeitung dieses ganzen Gebietes beobachtete und damals sehr rätselhafte Erscheinung, daß nämlich eine durch Elektrolyse von Chlorcalciumlösung hergestellte Bleichlauge energischer bleichte als eine aus Chlorkalk gewonnene von gleichem Oxydationswerte [P. Schoop, Z. Elektroch. 2, 210 (1895)]. Da aber letztere alkalisch reagiert, während erstere dank einer geringen kathodischen Kalkabscheidung stets freie unterchlorige Säure enthält [A. Sieverts, Z. Elektroch. 6, 364, 374 (1899)], besitzt in ihr der Hypochloritsauerstoff ein höheres Oxydationspotential und übt daher seine bleichende Wirkung schneller aus als dort; der Vorgang besteht in der schon früher bekannten „Aktivierung" von Chlorkalklösungen durch schwache Ansäuerung (G. Lunge und G. Landolt, Chem. Ind. 1885, 337; vgl. auch J. Nussbaum und W. Ebert, Der Papierfabrikant 1907, Heft 24 und 25). — Die durch Magnesiasalze bewirkten Störungen haben auch die erfolgreiche Durchführung eines von Hermite in der ersten Zeit der technischen elektrolytischen Hypochloritdarstellung verfolgten Gedankens [Z. Elektroch. 2, 71, 88 (1895)] vereitelt, durch Elektrolyse von Meerwasser eine Desinfektionsflüssigkeit für städtische Abwässer her-

Von den oben unter α bis δ genannten Bedingungen erscheint δ, die Benutzung platinierter Anoden, für günstige Gewinnung möglichst hoher Hypochloritkonzentrationen besonders wichtig, weil dadurch nicht nur zugleich die Stromausbeute verbessert, sondern auch das Anodenpotential, mithin die Klemmenspannung, sehr bedeutend herabgesetzt wird. Deren Mindestbetrag, also die Zersetzungsspannung, ergibt sich für $^1/_1$-*n*-*NaCl*-Lösung, wenn man annimmt, daß an der die Kathode umgebenden Diffusionsschicht sich eine $^1/_1$-normale Alkalihydroxydlösung ausbildet. Aus solcher entweicht der Wasserstoff an platinierter Kathode bei mindestens —0,82 Volt; andererseits beträgt für $^1/_1$-normale Alkalichloridkonzentration das Chlorpotential + 1,36 Volt, für $^4/_1$-*n*-*NaCl* 1,34 Volt, die Zersetzungsspannung solcher Lösungen liegt also bei etwa 2,15 bis 2,20 Volt [1]), d. h. 1 kg bleichendes Chlor bedarf zu seiner Erzeugung mindestens 1,65 Kilowattstunden. Da an platinierter Anode die Chlorentladung annähernd reversibel verläuft, kann dieser Wert der Zersetzungsspannung zwischen platinierten Elektroden als durchaus gültig angesehen werden; an glatter Anode aber, an der das Potential der Chlorentladung um mindestens 0,5 bis 0,6 Volt höher liegt, bedarf es für die Zersetzungsspannung einer Erhöhung um mindestens 22%. Demgemäß kann an platinierter Anode in 5-*n*-*NaCl* bei 14° und $D_A = 0{,}014$ Amp./qcm und mit einer Klemmenspannung von 2,45 Volt eine Lösung von 18 g Cl_2/l mit 1,95 Kilowattstunden auf 1 kg Chlor, d. h. mit einer Energieausbeute von 84,6%, und eine solche mit 41 g Cl_2/l bei $D_A = 0{,}115$ Amp./qcm und 3,8 Volt mit 3,03 Kilowattstunden auf 1 kg Cl_2 = 54% Energieausbeute erhalten werden, während an glatter Anode bei den gleichen Stromdichten nur 15 g Cl_2/l mit 3,1 Volt bzw. 33 g Cl_2/l mit 4,5 Volt überhaupt zu erreichen sind, und zwar mit 3,61 bzw. 5,16 Kilowattstunden auf 1 kg Cl_2 = 46 bzw. 32% Energieausbeute. Wenn trotzdem oben die Anwendung platinierter Anoden erst an letzter Stelle genannt wird, so ist das darin begründet, daß diese Maßnahme auch in Zeiten niedrigen Platinpreises noch keine technische Verwertung gefunden hatte.

Das hat darin seinen Grund, daß einerseits die in obigen Daten hervortretenden Vorzüge der Platinierung, wenigstens soweit sie in der Steigerung der Höchstkonzentration des Hypochlorits und in der Verbesserung der Stromausbeute zum Ausdruck kommen, nicht unter allen Umständen die gleichen bleiben, sondern daß der Abstand vom glatten Platin kleiner wird mit zunehmender Stromdichte und abnehmender Chloridkonzentration, und daß andererseits die Wirksamkeit der Platinierung zeitlichen Verschlechterungen unterliegt. Die letzteren sind zweierlei Art: es kann bei längerem Gebrauch der gleichen Platinierung die im stationären Zustande erreichbare Hypochloritkonzentration zurückgehen, unter Umständen auch die Spannung etwas steigen, oder es kann die Platinierung von der Anode abfallen und diese von selbst blank werden. Die ersterwähnte Aenderung beruht ebenso wie übrigens die Verminderung der Wirksamkeit bei abnehmender Chloridkonzentration höchst wahrscheinlich auf dem Stärkerwerden der Sauerstoffbeladung der Anode, welche die Chlorentladung erschwert, das Anodenpotential steigert und damit ein früheres Anwachsen der

zustellen. Bei kurz dauernder Elektrolyse kann hierbei der Elektrolyt nur einen Gehalt an freiem Chlor erhalten, während an der Kathode sich die kaum lösliche Magnesia abscheidet. Mit fortschreitender Stromwirkung wird dann bei allmählicher Beseitigung der Magnesia immer mehr unterchlorige Säure und Hypochlorit in der Lösung entstehen. Diese bleibt aber höchst unbeständig, die Wirkung der unterchlorigen Säure im elektrolysierten Meerwasser wird sich stets teilweise auf ihr eigenes Salz erstrecken und dies in Chlorat überführen und nur zum anderen Teil für die Zerstörung mancher nicht immer leicht oxydierbaren Stoffe städtischer Abwässer in Frage kommen. Andererseits ist bei so verdünnten Chloridlösungen wie das Meerwasser, mit 3,5% Gesamtsalz und nur 2,7% Chlornatrium, die Hypochloritdarstellung höchst unvorteilhaft.

[1]) F. Oettel, Chem. Ztg. 1894, 69; R. Lorenz, Z. Elektroch. 4, 247 (1898).

ClO'-Entladung hervorruft; man kann daher diese Veränderung der Platinierung durch vorübergehende kathodische Polarisierung der Anode sehr wirksam wieder aufheben[1]). Viel bedenklicher aber ist das Abfallen des Platinschwarz von der Anode; die Gründe dafür sind noch nicht klargestellt. Die Erscheinung tritt in konzentrierter Chloridlösung erst bei sehr hoher Stromdichte (z. B. 0,9 Amp./qcm) hervor, doch scheint es, daß, je verdünnter die Chloridlösung ist, bei um so kleinerer Stromdichte die Platinierung abfällt[1]). Man kann auch diesem Uebelstande begegnen, indem man durch vorsichtiges Erhitzen der schwarz platinierten Elektrode die Platinierung mit der Unterlage fester vereinigt. Diese wird dabei freilich grau, aber der Firma W. C. HERAEUS ist es gelungen[2]), diese Umwandlung so vorsichtig durchzuführen, daß an solcher grauen Platinierung gegenüber der gewöhnlichen schwarzen die Spannung und die Höchstkonzentration des Hypochlorits fast gar keine, die Stromausbeute, mit der letztere erreicht wird, nur eine geringe Verminderung erfahren. Die Technik hat von dieser Möglichkeit, welche allein ihr erst die Vorteile der Platinierung praktisch zugänglich machen könnte, noch keinen Gebrauch gemacht. Es sind daher zurzeit für technische Verhältnisse nur die Erscheinungen an glatten Platin- bzw. an Kohlenanoden in Betracht zu ziehen; für diese sind die günstigsten Beträge der Chloridkonzentration, Stromdichte und Temperatur zu suchen.

Die Uebersicht *A* (S. 675) lehrt, daß zur Erreichung der für gegebene Stromdichte und Temperatur möglichen Höchstkonzentration an Hypochlorit eine tunlichst hohe, also der Sättigung naheliegende Chloridkonzentration zu benutzen ist; zugleich aber bemerkt man, daß die Ausnutzung des aufgewandten Chlorids eine sehr unvollkommene ist. Ferner zeigt sich, daß die erreichbare Hypochloritkonzentration weit langsamer ansteigt als die Chloridkonzentration, daß also mit deren Anstieg die Salzausnutzung immer schlechter wird. Endlich liegen auch die mit 95% Stromausbeute zu erhaltenden Hypochloritkonzentrationen den Höchstwerten um so näher, je höher die Chloridkonzentration ist, d. h. je niedriger diese wird, um so eher entfernen sich die Hypochloritkurven (Fig. 131) von den Geraden der theoretischen Stromausbeute. Eine bestimmte Hypochloritkonzentration, welche unter dem Höchstwerte liegt, also in verschieden starken Chloridlösungen, d. h. mit verschieden großem Salzaufwand erhalten werden kann, wird also mit um so geringerer Stromausbeute gewonnen, je höher sie selbst liegt, und je verdünnter die Chloridlösung ist. Da auch deren Leitfähigkeit mit fortschreitender Verdünnung abnimmt, gilt dies in noch höherem Maße von der Energieausbeute. Die folgende, für einen Apparat der Technik (nach Art der weiter unter zu beschreibenden neueren KELLNERschen) mit der gleichen Stromstärke aufgenommene Versuchsreihe erläutert dies noch näher:

Dargestellt wurde eine Lösung mit g bleichendem Chlor in 1 l	Der Elektrolyt enthielt anfangs kg *NaCl* auf 100 l	Für 1 kg bleichendes Chlor aufgewendet	
		Kilowattstunden	kg *NaCl*
15	10	5,65	6,67
	12	5,46	8,00
	15	5,29	10,00
20	10	6,13	5,00
	12	5,83	6,00
	15	5,56	7,50

[1]) P. PRAUSNITZ, a. a. O., S. 1041 u. 1042, 1050 u. 1051.
[2]) W. GEIBEL, Z. Elektroch. **12**, 817 (1906); P. PRAUSNITZ, a. a. O., S. 1042.

Dargestellt wurde eine Lösung mit g bleichendem Chlor in 1 l	Der Elektrolyt enthielt anfangs kg *NaCl* auf 100 l	Für 1 kg bleichendes Chlor aufgewendet	
		Kilowattstunden	kg *NaCl*
25	10	6,72	4,00
	12	6,27	4,80
	15	5,88	6,00
30	10	7,79	3,33
	12	6,98	4,00
	15	6,38	5,00
35	10	10,07	2,86
	12	8,20	3,43
	15	7,14	4,28

Wie man sieht, ist für Gewinnung verdünnterer Bleichlaugen die durch Benutzung der stärkeren Chloridlösung erreichte Energieersparnis verhältnismäßig gering gegenüber der Steigerung des Salzverbrauchs, während für stärkere Bleichlaugen das Umgekehrte gilt. Von den am Ort der Elektrolyse herrschenden Preisen der Energie und des Salzes wird es abhängen, nach welcher Richtung man eher einen Verlust hinnehmen kann, und danach wird sich von Fall zu Fall die günstigste Chloridkonzentration bestimmen, die hiernach durchaus nicht die höchstmögliche zu sein braucht, und wenn nicht allzu hohe Konzentrationen an bleichendem Chlor angestrebt werden, es auch nicht ist. Das ist auch schon deshalb der Fall, weil die anwesenden Salze den Bleichprozeß etwas verzögern, und zwar um so mehr, je höher ihre Konzentration ist.

Die Steigerung der Stromdichte führt an glattem Platin zu fortdauernd zunehmender Hypochloritkonzentration. Diese konnte z. B. in 5-*n*-$NaCl$ und bei etwa 26° und bei Belastung eines kurzen Platindrahtes mit 5 Ampere, was einer D_A von 14,3 Amp./qcm entsprach, auf 88 g bleichendes Chlor in 1 l gesteigert werden, während 48 g Chlor hierbei mit 95% Stromausbeute, aber wegen der hohen Klemmenspannung mit 10 Kilowattstunden auf 1 kg Cl_2, erhalten wurden. Eine solche übermäßige Steigerung der Stromdichte erscheint also jedenfalls in Hinblick auf die Energieausbeute als wenig vorteilhaft. Man kann aber ihre Wirkung auch ohne so starken Spannungsverbrauch erreichen, wenn man Türkischrotöl, Rizinusölsulfosäure, der Chloridlösung zufügt[1]). An einer weitmaschigen Drahtnetzanode, an welcher in chromathaltiger 5-*n*-$NaCl$-Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur 30 g bleichendes Chlor in 1 l im stationären Zustande erhalten wurden, war auf Zugabe von Türkischrotöl eine Höchstkonzentration von 64 g Cl_2/l zu erzielen. Das zugesetzte Oel wird wahrscheinlich vom Strom nach der Anode getrieben und setzt sich hier, vielleicht auch erst in Gestalt von Oxydationsprodukten, als dünnes Diaphragma ab, an dessen feinen Poren die Elektrolyse mit sehr hoher Stromdichte stattfindet. Je höher deren Betrag nach der Anodenoberfläche von vornherein ist, um so besser ist die Wirkung des Oeles: an einem Netz aus feinem Draht also besser als an einem die gleiche Fläche bedeckenden Bleche.

Da eine Erhöhung der Stromdichte die Stromwärme auf kleinerem Raume erzeugt, steigert sie die Temperatur des Elektrolyten. Um die dadurch veranlaßte Herabsetzung der erreichbaren Hypochloritkonzentration und der Stromausbeute zu verhindern, bedarf es während der Elektrolyse dauern-

[1]) D. R. P. 205087; P. PRAUSNITZ, Z. Elektroch. 18, 1053 ff. (1912).

der Kühlung. Freilich lehrt Uebersicht *A* (S. 675), daß, je verdünnter die Chloridlösung, um so geringer bei etwas höherer Stromdichte die Temperaturempfindlichkeit der im stationären Zustande sich einstellenden Hypochloritkonzentration ist, um so weniger man also für weitgehende Kühlung besorgt zu sein braucht. Da mit der Temperatur der Leitungswiderstand der Chlornatriumlösung ansteigt, kann in solchem Falle sogar die Benutzung einer etwas höheren Temperatur eine Steigerung der Energieausbeute ergeben. So werden in 1,1-*n*-*NaCl* mit $D_A = 0{,}11$ Amp./qcm im stationären Zustande bei 17° 24,5 g Cl_2/l mit 7,53 Kilowattstunden für 1 kg Cl_2, bei 45° nur 18,1 g Cl_2/l, jedoch mit 6,1 Kilowattstunden für 1 kg Cl_2 erhalten. Immerhin wird man auch hier wesentlich höhere Temperaturen als 45° vermeiden, da deren schädlicher Einfluß mit ihr stets immer rascher ansteigt; je höhere Hypochloritkonzentrationen man anstrebt, um so mehr wird man aber auch Temperatursteigerungen über 30° zu verhindern suchen.

Das ist bei nicht allzu hoher Stromdichte auch stets mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu erreichen, und ein lebhafter Strom kalten Leitungswassers kann bei guter Kühlfläche leicht Temperaturen von etwa 15° aufrechterhalten. Wesentlich stärker zu kühlen, ist zwecklos, da bei höherer Stromdichte und ruhendem Elektrolyten[1]) bei etwa + 9° festes Chlorhydrat Cl_2, 10 H_2O aus chlorgesättigter, also aus der die Anode umgebenden Lösung sich leicht abscheidet. Es überzieht dann die Anode als ziemlich dickes Diaphragma und beeinflußt durch Absperrung einer verhältnismäßig verdünnten Chloridlösung Stromausbeute und Hypochloritkonzentration schädlich.

Die Kühlung des Elektrolyten ist nun freilich ein recht unzweckmäßiger Weg zur Lösung der eigentlich von der Natur der Vorgänge gestellten Aufgabe. Da nämlich in neutraler Chloridlösung die Gegenwirkungen gegen die Hypochloritanreicherung ihren Sitz ausschließlich an der Anode haben, ist es völlig ausreichend, die unmittelbare Umgebung der Anode auf niedriger Temperatur zu halten. Da der starke Spannungsabfall an der Anode dicht an dieser eine starke Wärmeentwicklung gibt, kann selbst mit gut gekühltem Elektrolyten jenes Ziel jedenfalls bei hoher Stromdichte nur unvollkommen erreicht werden. Viel zweckmäßiger ist es, die Anode selbst von innen her zu kühlen, also eine hohle, wasserdurchflossene Anode anzuwenden[2]). Auf solche Weise kann man z. B. in 5-*n*-*NaCl* bei $D_A = 1{,}25$ Amp./qcm an einer röhrenförmigen Platinanode 90 g Cl_2/l erreichen, wenn die Elektrode durch Kühlwasser auf 14 bis 15° gehalten wird und der Elektrolyt etwa 23° aufweist, während bei dieser gleichen Elektrolyttemperatur und an der gleichen, jetzt aber nicht von Wasser durchflossenen Anode nur 41,5 g Cl_2/l zu erhalten sind. Selbst wenn der Elektrolyt 47 bis 48° warm ist, während durch die Anode Wasser von 20° fließt, kann man noch zu 70,5 g Cl_2/l gelangen, und zwar dank dem jetzt geringeren Elektrolytwiderstande mit verminderter Klemmenspannung. Freilich muß auch die Innenkühlung der Anode sich um so weniger als wirksam erweisen, je weniger empfindlich durch verringerte Chloridkonzentration der Verlauf der Elektrolyse gegen Temperaturänderungen wird, bzw. je geringer überhaupt die Anodenstromdichte ist. Immerhin wird man sich gegenwärtig halten müssen, daß die Innenkühlung der Anode die sachgemäßeste und auch für den Verbrauch an Kühlmittel sparsamste Art der Temperaturregelung bei der Chloridelektrolyse ist; die Technik, welche heut nur mit Kühlung des Elektrolyten arbeitet, hat vielleicht hier ein Mittel, um erforderlichenfalls wesentlich stärkere Hypochloritkonzentrationen elektrolytisch herzustellen, als die sind, höchstens 35 bis 40 g Cl_2/l, mit denen sie sich bisher begnügen durfte.

---

[1]) An lebhaft bewegtem Elektrolyten hat sich die Chloridelektrolyse noch bei —10° störungsfrei beobachten lassen; A. TENNE, Dissert. Dresden 1913, S. 52.

[2]) P. PRAUSNITZ, Z. Elektroch. **19**, 676 (1913).

Der hohe Preis des Platins hat vielfach dazu angeregt, die Bleichlaugen an Kohlenanoden herzustellen, und die heutige gewaltige Preissteigerung des Platins verweist die Technik geradezu auf die Anwendung der Kohlen, zweckmäßig des Graphits, als Anodenmaterial für die Herstellung der Hypochloritlösungen. Wie schon K. Kellner fand, hat das an sich keine Bedenken. Man muß nur der Art, in welcher solche Elektroden die Chloridelektrolyse beeinflussen, Rechnung tragen; da hier, wie wir sahen (S. 683), die wirklich den Anodenvorgängen unterliegende Lösung weit verdünnter ist als der übrige Elektrolyt, wird man zur Erzielung einer gewünschten Hypochloritkonzentration von einer stärkeren Chloridlösung ausgehen müssen als an Platinelektroden; auch kann man die höheren, an letzteren erreichbaren Hypochloritkonzentrationen an Kohlen nicht oder nur mit weit schlechterer Stromausbeute erzielen. Endlich besteht, da die Entstehung von Kohlendioxyd und damit die Möglichkeit sekundärer Chloratbildung, zumal mit steigender Temperatur, sehr gefördert wird, hier eine größere Temperaturempfindlichkeit der Erscheinungen, ist also besonders sorgfältig eine stärkere Erwärmung des Elektrolyten zu verhindern.

β) Apparate zur elektrolytischen Herstellung von Bleichlösungen.

Wie stets bei technischen Elektrolysen, sucht man auch für die elektrolytische Herstellung von Bleichlösungen eine Reihe von Bädern hintereinander zu schalten. Man richtet die Systeme so ein, daß sie mit den gewöhnlich gebrauchten Gleichstromspannungen, zumeist 110 Volt, unmittelbar betrieben werden können. Dabei hat sich die Benutzung von Mittelleitern ganz besonders bewährt. Der dadurch bedingte Wegfall zahlreicher Verbindungsklemmen ist hier deshalb besonders wertvoll, weil man offene oder locker bedeckte Apparate anzuwenden sucht, und die von der elektrolytischen Gasentwicklung verspritzte Hypochloritlösung offen liegende Metallteile rasch angreift, außer wenn sie aus Edelmetallen bestehen. Würden so entstandene Salze, z. B. des Kupfers, in den Elektrolyten gelangen, so müssen sie hier Vorgang (15) $2\,ClO' \rightarrow 2\,Cl' + O_2$ katalytisch beschleunigen und zu starken Verlusten an aktivem Sauerstoff führen[1]).

Unter den zahlreichen in der Patentliteratur angegebenen Konstruktionen von „Bleichelektrolyseuren" sollen hier nur diejenigen näher beschrieben werden, die sich im technischen Gebrauche bewährt haben.

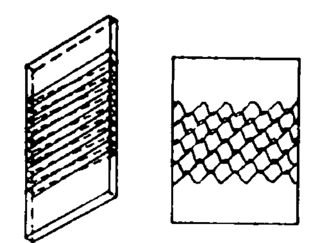
Ein Apparat, der als einer der ersten dieser Art an zahlreichen Stellen benutzt wurde, und der zwar heut verlassen ist, aber für die weitere Entwicklung der Konstruktionen wichtige Erfahrungen gelehrt hat, ist der folgende, von K. Kellner konstruierte (älterer Kellnerscher Apparat)[2]): Als Elektrodenmaterial dient Platin. Um daran möglichst zu sparen, sind die Mittelleiter mit Hilfe von 0,1 mm starkem Platiniridiumdraht hergestellt. Aus diesem werden z. B. weitmaschige Netze geklöppelt, welche dann in der durch Fig. 134 (folg. S.) gekennzeichneten Weise um die Mitte einer aus nicht leitendem Material, wie z. B. Glas, bestehenden, am Rande eingekerbten Platte herumgelegt werden. Auch kann einfach Platindraht in einer größeren Zahl von Windungen um die Platte herumgeführt werden. In geeigneter Anzahl werden dann solche Platten einander parallel so angeordnet, daß sie zwischen sich lauter schmale Räume lassen, von denen jeder mit dem folgenden durch die um die Schmalseiten der Platten herumgreifenden Platindrähte leitend verbunden ist. Diese Schaltung wird erreicht durch Anwendung einer annähernd rechteckig gestalteten Steinzeugwanne, welche auf ihren Längsseiten eine Anzahl senkrechter Riefen von fischschwanzartigem Querschnitt besitzt. Zwischen je zwei solcher Riefen wird ein mit einer Einkerbung versehener Gummi-

---

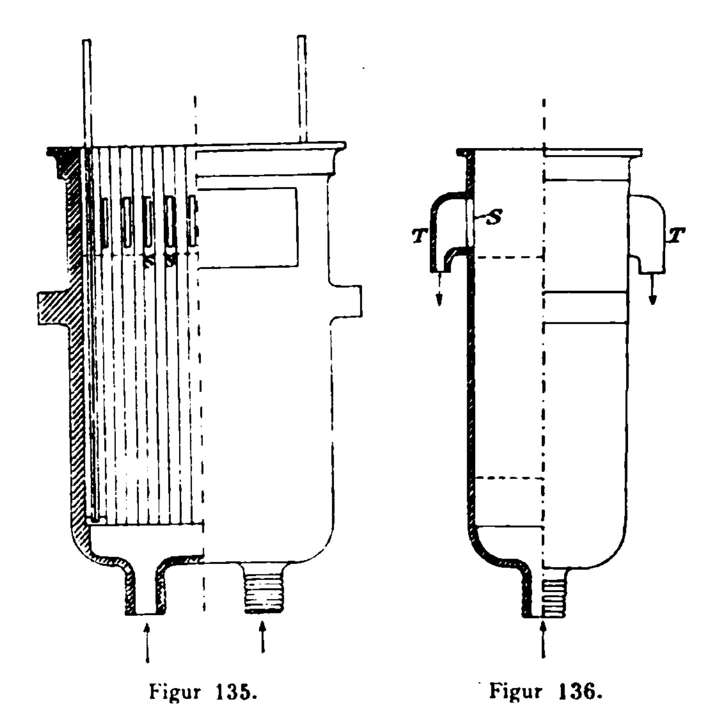
1) F. Oettel, Z. Elektroch. 5, 3 (1898).

2) D. R. P. 104442 (1896), Verbesserung des älteren Apparates nach D. R. P. 99880 (1894).

streifen eingesetzt, und in diese Einkerbung wird der Rand der Elektrodenplatte eingeschoben. An ihrem unteren Ende stehen diese auf einer Längskante des Steinzeugtroges auf (Fig. 135), ohne daß sie dessen Boden erreichen. Fig. 135 zeigt den Längsschnitt, Fig. 136 den Querschnitt durch den Apparat. Die

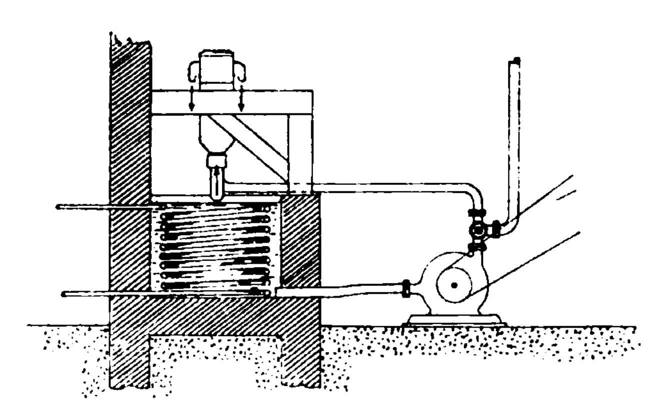


Figur 134.



Figur 135. Figur 136.

beiden an den Schmalseiten des Troges befindlichen Endelektroden bestehen aus Platindrahtnetz, welches zwischen zwei in einem Halter befestigten, senkrechten, mit Platin überzogenen Stäben ausgespannt ist, die zur Stromzuleitung dienen. Immer je zwei aufeinander folgende von diesen Platten und der zwischen ihnen befindliche Elektrolyt geben eine elektrolytische Zersetzungszelle; braucht jede von ihnen a Volt, so sind bei 110 Volt Gesamtspannung $110/a$ solcher Badabschnitte und $(110/a-1)$ als Mittelleiter wirkende Platten erforderlich. Die Gesamtspannung wird an beiden Endelektroden angelegt.



Figur 137.

Während des Betriebes des Apparates läßt man ihn dauernd vom Elektrolyten durchströmen und kühlt diesen in besonderen Gefäßen immer wieder ab. Zur Laugeneinführung trägt das Elektrolysiergefäß an seinem Boden zwei kurze Stutzen, in welche der Elektrolyt eingepumpt wird; er steigt dann aus dem unteren Teil des Gefäßes in den einzelnen Teilen nach oben zwischen den Elektroden auf, erfährt hier während kurzer Zeit Elektrolyse und bei dem geringen Verweilen eine gewisse, aber nicht bedeutende Erwärmung und fließt dann aus seitlichen Schlitzen S (Fig. 136) mittels rechtwinklig gebogener, außen am Gefäß angesetzter, kurzer Tonrohre T an der Zelle herab in das Sammelgefäß, welches in erheblichem Abstande unter der Zelle aufgestellt ist (Fig. 137). In diesem befindet sich eine von Wasser durchströmte Kühlschlange aus Steinzeug, welche die Erwärmung wieder beseitigt. Eine mit Hartblei innen ganz ausgekleidete Zentri-

fugalpumpe führt aus dem Sammelbehälter dauernd neue Lauge in die Zelle, so daß es immer nur ein Teil der in Bleichlauge zu verwandelnden Chloridlösung ist, welcher in einer gegebenen Zeit elektrolysiert wird. Der Apparat wurde mit chromathaltiger 10 prozentiger Chlornatriumlösung betrieben, welche auf 12 bis 15° gehalten wurde, und lieferte günstigenfalls eine Lösung von 10 g Cl_2/l mit 66% Stromausbeute und etwa 5,5 Volt Klemmenspannung für jeden Abteil, d. h. er lieferte in der genannten Konzentration 1 kg Cl_2 mit 6,0 Kilowattstunden und einem Verbrauch von 10 kg Salz.

Dieses noch recht wenig befriedigende Ergebnis zeigt, daß die Einrichtung und Arbeitsweise des Apparates mit erheblichen Fehlern behaftet waren; sie bestanden einerseits darin, daß die angewandte Elektrolytbewegung die Ausbildung einer ruhenden Anodenschicht sehr stören mußte, und daß die Wirksamkeit der Mittelleiter eine recht unvollkommene war.

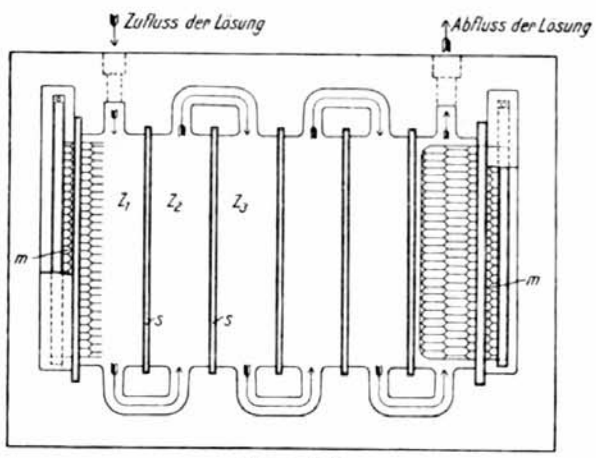
Damit diese ideal wirken, darf um sie herum kein Nebenschluß vorhanden sein. Das ist hier schwerer zu erreichen als etwa bei den in der Kupferraffination gebrauchten Mittelleitern (S. 524). Denn der Strom kann hier nur dann auf einer Seite des Mittelleiters aus der Lösung ein- und auf der anderen Seite in die Lösung wieder austreten, wenn er etwa auf jener Chlor, also auf dieser Wasserstoff abscheidet. Dazu ist, wie wir oben schon sahen, zwischen platinierten Elektroden in Chloralkalilösungen 2,15 bis 2,20 Volt erforderlich, eine Spannung, welche sich, wenn sowohl Anode wie Kathode aus glattem Platin bestehen, schätzungsweise auf 3,4 Volt steigert. Diese muß also zwischen den beiderseitigen Platinbekleidungen jeder Mittelplatte mindestens herrschen, damit an ihnen die beabsichtigte Elektrolyse stattfinden kann. Ist nun von einer Kammer in die andere auch durch die Lösung hindurch irgendwie Verbindung möglich, so wird die Stärke des Stromes, welcher um die trennenden Mittelleiter herumgeht, durch die Bedingung $J \cdot W = 3{,}4$ Volt gegeben, wo W den Widerstand der Lösung bedeutet, welche den Strom um den Mittelleiter herumleitet. Dieser Stromanteil J bewirkt keine Elektrolyse, bedeutet also einen Ausbeuteverlust. Er wird verhältnismäßig um so kleiner sein, je größer die den Apparat durchfließende Strommenge ist, ein Grund mehr, welcher für Anwendung hoher Stromdichten spricht. Andererseits müssen diese Stromverluste auch mit abnehmender Leitfähigkeit der Lösung kleiner werden, wodurch wiederum schwächere Chloridlösungen günstiger sind. Um diese Nebenschlüsse hier tunlichst klein zu machen, hat man den Leitungswiderstand von einer Zelle zur nächsten dadurch vergrößert, daß die Bewicklung der Platten nur deren Mitte einnimmt, so daß ein etwa auftretender Nebenstrom zunächst durch den unteren Teil einer Einzelzelle nach unten und dann durch den unteren Teil der Nebenzelle wieder nach oben steigen muß. Trotzdem dürften die auch auf solche Nebenschlüsse noch entfallenden Teile der Stromstärke nicht ganz klein sein. Vor allem aber kann ein sehr starker Nebenschluß von der einen Endelektrode durch die Lauge am Boden des Behälters zur anderen gehen; für ihn gilt $J' W' = (110-3{,}4)$ Volt, wo W' der Flüssigkeitswiderstand zwischen den unteren Teilen der Endelektroden ist. Die Art der Elektrolytbewegung und der beträchtliche freie Raum im unteren Teile des Elektrolysierapparates sind also seine großen Mängel.

Deren weitgehende Beseitigung ist Kellner dadurch gelungen, daß er zu horizontaler Anordnung der Elektroden und horizontaler Führung der Laugenbewegung überging (neuer Kellnerscher Apparat)[1]. Das Elektrolysiergefäß, von dem Fig. 138 (folg. S.) in schematischer Weise die Aufsicht, Fig. 139 einen Querschnitt durch die aufeinander folgenden Einzelzellen Z_1, Z_2 . . . darstellt, ist ein flacher, rechteckiger Trog aus Zement oder aus Sandstein, der durch senkrecht gestellte Glas-

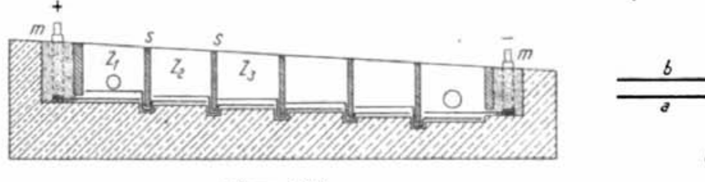
---

[1]) D. R. P. 165486. Der Apparat wird, wie es auch für den ersterwähnten der Fall war, von der Firma Siemens & Halske hergestellt und vertrieben.

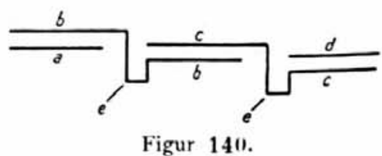
platten *s* in eine Anzahl Einzelzellen geteilt ist. Diese Scheidewände stehen in Nuten an den Längsseiten und am Boden des Gefäßes. Die Böden der einzelnen Abschnitte liegen schwach treppenartig übereinander. Die Elektroden sind wieder Drahtnetze, welche aus feinem Platiniridiumdraht geklöppelt sind. Immer zwei solcher Netze sind an zwei parallel laufenden stärkeren Platiniridiumdrähten so angeschweißt, daß sie zunächst in der gleichen Ebene liegen. Alsdann werden die Drähte so gebogen, wie es Fig. 140 für die Elektroden *b* und *c* zeigt. In die Einsenkungen bei *e* passen die Glasplatten, so daß unter diesen hindurch die Stromverbindung zwischen den einzelnen Badabschnitten gehen. Bringt man am Boden der obersten Zelle sowie über dem Ende der letzten Zwischenelektrode je ein mit den Polen der Stromquelle verbundenes Drahtnetz, etwa *a* und *d* an, so wirken *b* und *c* als doppelpolige Elektroden: ist etwa *a* die Anode, so bildet das ihr gegenüberliegende Drahtnetz von *b* die Kathode dieses Abteils, während der untere Teil von *b* die Anode des nächsten Abteils ist usw. Zur Wahrung des richtigen Abstandes zweier einander gegenüberliegenden Elektroden



Figur 138.



Figur 139.



Figur 140.

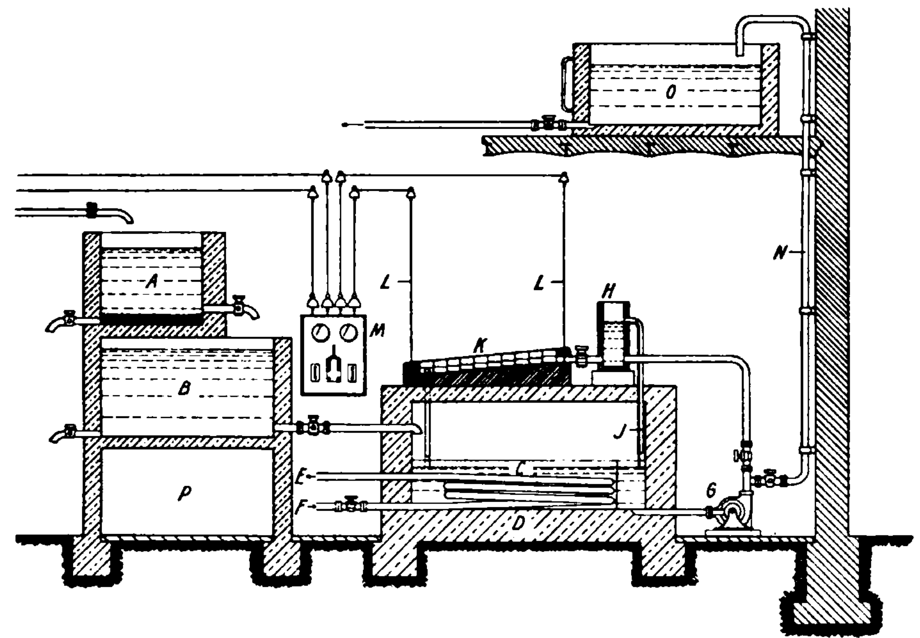
dienen zwischengelegte Glasstäbe; solche liegen auch auf der Oberseite der Kathoden, um diese in ihrer Lage festzuhalten. Der Anschluß der Stromzuführungen an die Endelektroden geschieht in besonderen Kammern *m*, die durch eine vorgeschobene Glasplatte gebildet sind und mit einer besonderen Schutzmasse ausgegossen werden [1]).

Der Elektrolyt durchströmt wieder das ganze System. Dazu sind die einzelnen Abteile durch Rohrleitungen (in Fig. 138 durch die Pfeile angedeutet) miteinander verbunden, die über den Elektroden münden. Bei größeren Apparaten durchströmt der gleiche Elektrolyt nur einen Teil der Abteile; es sind dann etwa an der 1., 4., 7. . . . Zelle Einlauf-, an der 3., 6., 9. . . . Zelle Ablaufrohre angebracht. Die den Apparat verlassende Lösung gelangt in ein unter ihm angebrachtes Sammelgefäß aus Beton, in welchem sich von kaltem Wasser durchflossene Hartbleirohre befinden, und von dem sie nach eingetretener Kühlung mittels einer Hartbleipumpe durch ein Ueberlaufgefäß in den Elektrolyseur zurückbefördert werden. Diesen Kreislauf beschreibt der Elektrolyt so lange, bis er die gewünschte Hypochloritkonzentration erreicht hat. Eine Skizze einer vollständigen Anlage zeigt Fig. 141; *A* ist das Lösegefäß des Salzes, *B* das Klärgefäß für die Salzlösung, *C* das Kühlgefäß, *K* der Elektrolyseur, *G* die Pumpe, *H* ein Ueberlaufgefäß und *O* das Gefäß zur Aufnahme der fertigen Bleichlauge.

[1]) D. R. P. 186 453.

Zur Reduktionsverminderung dient ein Zusatz von Kalkhydrat und Chlorcalcium, während man mit Hilfe einer Türkischrotöllösung das die Stromausbeute und Hypochloritkonzentration verbessernde anodische Diaphragma erzeugt (vgl. S. 690 u. 693)[1].

Die Apparate, welche in der Baumwollenindustrie, der Hadernstoffbleiche, der Feinpapier- und auch der Zellstoffherstellung sowie der Wasserreinigung Anwendung gefunden haben, werden von 30 bis 120 Ampere zum Anschluß an 110 Volt Gleichstrom gebaut. Die Elektroden werden dabei mit etwa 0,35 Amp./qcm, bezogen auf die vom Drahtnetz bedeckte Fläche, belastet; als Elektrolyt dient gewöhnlich eine 15prozentige (d. h. etwa 3-normale) $NaCl$-Lösung, deren Durchflußgeschwindigkeit so geregelt wird, daß der Elektrolyt tunlichst wenig wärmer als 25° den Apparat verläßt. Die Spannung für jeden Abteil erreicht dabei etwa 6,0 Volt, so daß der Apparat für 110 Volt 18 Einzelabteilungen enthält. Normalerweise erzeugt man Lösungen von etwa 20 g Cl_2/l. Dies erreicht man mit 6 Kilo-



Figur 141.

wattstunden für 1 kg Cl_2 und zugleich mit einem Verbrauch von 7,6 kg Salz. Es gelingt aber auch, bis zu Konzentrationen von 50 g Cl_2/l zu gelangen, wobei der Energiebedarf für 1 kg Cl_2 auf 9,3 Kilowattstunden hinaufgeht.

Verglichen mit den Ergebnissen des erst beschriebenen Apparates stellen diese Werte einen sehr großen Fortschritt dar. Dieser beruht einerseits darauf, daß die Nebenschlüsse, welche hier so gut wie allein durch die Verbindungskanäle der Einzelabteile möglich sind, auf kleine Beträge gebracht sind, und daß die die Anode umgebende Lösung von der Flüssigkeitsströmung verhältnismäßig wenig ergriffen wird. Das ist dadurch bewirkt, daß, wie erwähnt, die Anoden

[1]) P. Prausnitz, Z. Elektroch. **18**, 1069 (1912) erhielt bei Versuchen mit einem Modell des Apparates sehr günstige Ergebnisse mit Zusätzen von 0,6 g $Ca(OH)_2$ und 1 g $CaCl_2$ auf 1 l, und etwa viertelstündiger Zugabe von 0,5 ccm einer Türkischrotöllösung (44 g Türkischrotöl auf 1 l) auf je 1 l des Elektrolyten; will man sich mit mittleren Hypochloritkonzentrationen begnügen, so genügt der fünfte Teil dieser Türkischrotölmengen. Einen zum Reduktionsschutz ausreichenden Kalkgehalt kann der Elektrolyt übrigens schon aus einem Zementgefäß aufnehmen, wenigstens solange dieses neu ist.

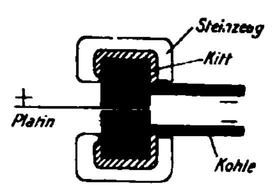
am Boden der Zelle und der Flüssigkeitszulauf noch oberhalb der Kathoden angebracht ist; schon ein Vertauschen der Anoden mit den Kathoden hat eine Verminderung der erreichbaren Höchstkonzentration des Hypochlorits um etwa 20 % zur Folge. Von sehr großer Bedeutung ist auch die Benutzung des Türkischrotölzusatzes; ohne ihn und bei Chromatzusatz sind z. B. in 2-*n*-$NaCl$-Lösung höchstens 22 g Cl_2/l mit 59 % Stromausbeute zu erhalten, während bei viertelstündiger Zugabe von 4,5 mg Türkischrotöl auf 1 l des Elektrolyten die gleiche Hypochloritkonzentration mit 80 % und eine solche von 33,5 g Cl_2/l mit 60 % Stromausbeute zu erhalten ist. Bei Betrieb des Apparates mit 5-*n*-$NaCl$-Lösung kann man sogar 68 g Cl_2/l mit 41 % Stromausbeute durch Zusatz von Türkischrotöl erreichen. Die Höhe der Stromdichte wird weniger durch die Rücksicht auf die zu erzielende Hypochloritkonzentration und Stromausbeute bestimmt, welche bei den benutzten Chloridkonzentrationen davon nicht mehr sehr stark beeinflußt werden, als dadurch, daß man die vom Apparat zu liefernde Menge Bleichlösung in tunlichst kurzer Zeit gewinnen muß. Nach oben ist der Stromdichte eine Grenze gesetzt dadurch, daß die Elektroden ihrer Haltbarkeit zuliebe nicht beliebig hoch belastet werden dürfen, und andererseits durch das Erfordernis der Innehaltung der erwünschten Temperaturgrenzen. Auch diese könnten ohne erhebliche Verminderung der Leistung des elektrolytischen Prozesses nicht unerheblich überschritten werden; jedoch die Bleikühler und die Bleipumpe, die sich in Berührung mit kalter Bleichlauge mit Schutzschichten von Bleisuperoxyd überziehen, würden von wärmerer Lauge sehr bald leiden und zugleich auch zu reichlicher Sauerstoffabgabe aus dem Hypochlorit führen[1]); hierin liegt wohl der Hauptgrund dafür, daß man beim Betriebe dieses Apparates die Temperatur in ziemlich niederen Grenzen zu halten strebt.

Ein durch große Einfachheit ausgezeichneter, ebenfalls mit Platinelektroden arbeitender Apparat ist der von Weichert. In ihm fließt der Elektrolyt durch eine in langen und schmalen Windungen hin und her geführte Rinne aus Steinzeug, in welche die aus Platinblech bestehenden Elektroden als kleine, zur Längsrichtung der Rinne senkrecht stehende Fähnchen nach beiden Seiten hineinragen. Der Apparat wird so betrieben, daß der Elektrolyt bei einmaligem Durchfluß den gewünschten Gehalt an Hypochlorit annimmt, also ohne Kühlung oder Zurückpumpen der Lösung. Da er lediglich für die Benutzung in der Textilindustrie bestimmt ist, kann man sich mit einer Endlösung von 7 bis 10 g Cl_2/l begnügen. Man verwendet dafür eine wenig über 1-normale, chromathaltige Chlornatriumlösung und erzielt z. B. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 40 l/Std. 10,5 g Cl_2/l mit 4,52 Kilowattstunden auf 1 kg Cl_2; dabei tritt der Elektrolyt mit 36° aus dem Apparat[2]). Es wird also hier von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß in verdünnterer Chloridlösung die Hypochloritbildung in ihrem Verlauf keine große Temperaturempfindlichkeit besitzt.

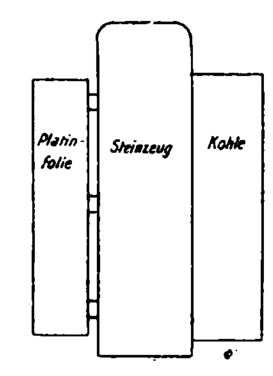
Die ausschließliche Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial bedingt, zumal unter den heutigen Verhältnissen, einen verhältnismäßig hohen Anschaffungspreis der Apparate. Dazu kommt, daß bei so hoher Stromdichte, wie sie z. B. bei den Kellnerschen Apparaten herrscht, die Kathoden mit der Zeit leicht brüchig werden. Für diese aber ist die Anwendung des Platins keineswegs erforderlich; man kann vielmehr die Kathoden auch aus Kohle herstellen, wenn es gelingt, beide Materialien zu einer in sich dicht geschlossenen und haltbaren Mittelleiterelektrode zu vereinigen. Dieses Problem ist in befriedigender Weise in dem von der Firma Schuckert & Co. durchgearbeiteten Bleichelektrolyseur[3]) ge-

[1]) P. Prausnitz, a. a. O., S. 1064.
[2]) P. Prausnitz, a. a. O., S. 1078.
[3]) D. R. P. 141372, 141724, 159662. Z. Elektroch. 8, 421 (1902); 9, 583 (1903); P. Askenasy, ebenda 17, 114 (1911); Z. ang. Ch. 24, 1137; P. Prausnitz, a. a. O., S. 1070 u. ff.

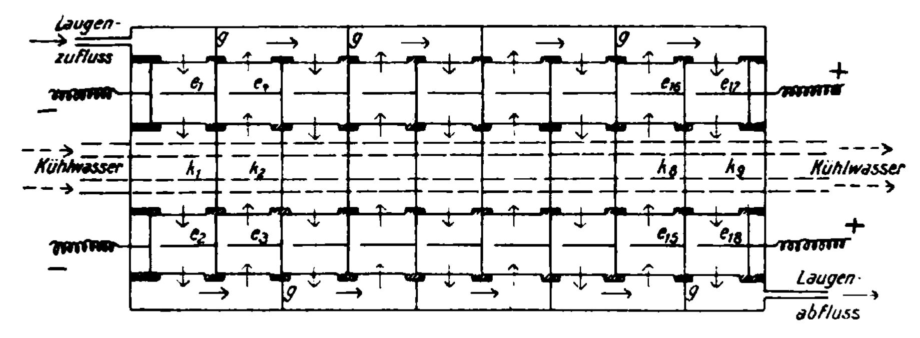
löst, nachdem diese Firma anfangs Apparate gebaut hatte, die aus einzelnen, durch äußere Leitungen miteinander verbundenen Zellen bestanden, und in denen sich Kohlenkathoden und Platinanoden gegenüberstanden. Die in den neueren Apparaten benutzen Elektrodensysteme werden folgendermaßen hergestellt: Zwischen zwei Graphitstücken von der in Fig. 142 im Querschnitt dargestellten Form werden die Kontaktansätze eines dünnen Platinbleches fest eingeklemmt und das Ganze dadurch in dieser Lage gehalten, daß man es in eine übergreifende Steinzeugklammer einkittet. Fig. 143 zeigt die Seitenansicht eines solchen „Elektrolyseurelementes". Eine Reihe solcher wird zwischen Längswände aus nichtleitendem Material so eingebaut, daß immer die beiden Graphitplatten eines Elementes die Platinplatte des folgenden gabelartig umfassen und zugleich an ihren Enden in dessen Steinzeugklammer eingreifen. Die Zahl der im gleichen äußeren Gefäße zu einer Reihe vereinigten Elemente bemißt man so, daß sie 55 Volt beanspruchen; da jede Zelle wieder etwa 6 Volt verlangt, vereinigt man 9 Elemente und eine Schlußelektrode zu einem System. Dessen Endelektroden tragen hoch aus den Elektrolyseuren herausragende Kohlenstäbe, die mit Blei umgossen sind und hieran die Verschraubungen der Stromzuleitungen erhalten. Zum Anschluß an 110 Volt werden zwei Einzelapparate hintereinander geschaltet. Die Betriebweise dieser Apparate unterscheidet sich von denen der KELLNERschen dadurch, daß sie ohne Pumpe und großen Kühlbehälter arbeiten, der Elektrolyt vielmehr bei seinem freiwilligen Durchfluß durch die Zellen in diesen die erforderliche Kühlung erfährt. Je nachdem die Apparate mit kleinen oder großen Stromstärken belastet werden sollen, werden entweder zwei kleinere Elementenreihen zu je 55 Volt in Parallelschaltung in die gleiche Steinzeugwanne gebaut und zugleich in dieser der Elektrolyt durch eingebaute Glasschlangen gekühlt, oder die Kühlung geschieht in



Figur 142.



Figur 143.



Figur 144.

einem besonderen, zwischen die beiden hintereinander geschalteten 55-Volt-Systeme eingebauten und von Bleischlangen durchzogenen Steinzeugtroge; für besonders große Leistungen können je zwei Einzelwannen für 55 Volt parallel geschaltet werden.

Den Einbau der Elektrolyseurelemente, sowie die Führung des Stromes und den Lauf des Elektrolyten für eine kleinere, mit Innenkühlung arbeitende Type zeigt Fig. 144. Durch Glasplatten g, in deren Lücken die Steinzeugklammern

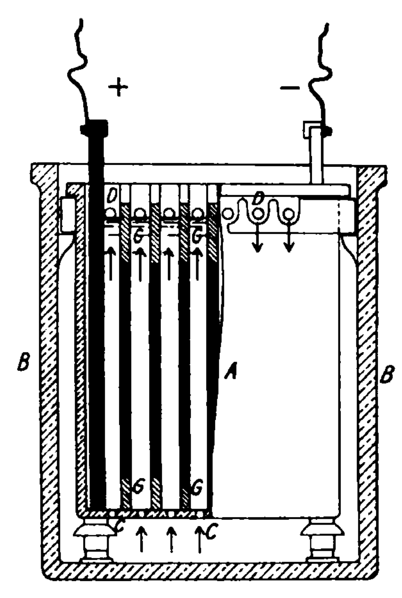
vgl. auch W. H. WALKER, Elektrochem. Ind. 1, 439, 442 (1904). Die neueren Apparate werden seit 1912 ebenfalls von der Firma Siemens & Halske hergestellt und vertrieben.

der Elemente eingepaßt sind, ist die Steinzeugwanne senkrecht zu ihrer Längsrichtung in eine Anzahl von Abteilungen zerlegt, um den Flüssigkeitsstrom im Zickzack, den Pfeilen entsprechend, hin und her zu führen: er gelangt also zunächst in e_1 zur Elektrolyse, dann in k_1 zur Kühlung, in e_2 und e_3 zur Elektrolyse, nun wieder in k_2 zur Kühlung usf. Zur Erzielung sachgemäßer Kühlung und gründlicher Bewegung des Elektrolyten sind die Kohlenplatten am Boden oder am oberen Ende abwechselnd in der Richtung des Flüssigkeitsstromes so ausgespart, daß dieser in den Kühlzellen von oben nach unten, in den Elementen umgekehrt verläuft. In ähnlicher Weise ist auch in den größeren Apparaten für gute Laugenbewegung in den Elementenreihen und sicherlich auch in den Kühlgefäßen gesorgt. Während in den KELLNERschen Apparaten der Elektrolyt wiederholt den Elektrolyseur durchfließt und weit längere Zeit im Kühlgefäß bleibt als in jenem, ist das beim SCHUCKERTschen Apparat nicht der Fall; hier findet nur einmaliger Laugendurchgang statt, unterliegt der Elektrolyt nur in einem verhältnismäßig kleinen Teil der Zeit, die er der Stromwirkung ausgesetzt ist, der Kühlung. Er erwärmt sich daher in dem Maße, wie er im gleichen System fortschreitet und verläßt schließlich den Apparat mit 35 bis 40°. Da die anodische Stromdichte etwa 0,2 Amp./qcm beträgt und Lösungen von gewöhnlich 11 kg $NaCl$ auf 100 l zur Elektrolyse gelangen, ist hiergegen wenig einzuwenden, im Gegenteil, die Temperatursteigerung kommt durch die erhöhte Leitfähigkeit des Elektrolyten der Energieausbeute zustatten. Für den bei der nicht sehr hohen kathodischen Stromdichte hier besonders wichtigen Reduktionsschutz wird Kalk, Chlorcalcium und eine Natronharzseifenlösung (aus Soda und Kolophonium) angewandt; es bildet sich dabei auf den Kohlen ein so festhaftendes Diaphragma, daß es, wenn es zu stark geworden ist, nur durch Reinigen der Kohlen mit Salzsäure wieder zu entfernen ist. Da dies etwa alle 8 bis 10 Wochen geschehen muß, liegt hierin ein beträchtlicher Ueberstand, zumal es immer wieder einer gewissen Zeit bedarf, bis das neue Diaphragma sich zu befriedigender Wirksamkeit ausgebildet hat. Türkischrotölzusätze sind anscheinend nicht in Gebrauch und dürften auch bei der verhältnismäßig nicht sehr hohen anodischen Stromdichte ohne erheblichen Vorteil sein; um solchen damit zu erzielen, müßten die Anodenbleche durch Drahtnetze ersetzt werden, das im Hinblick auf die für letztere erforderlichen stärkeren Drahtzuleitungen im ökonomischen Erfolge zweifelhaft erscheint. Dagegen ist hier ein Zusatz von Alkali (1 g $NaOH$ auf 1 l) von Wichtigkeit, da bei stärkerem CO_2-Zutritt bei der erhöhten Temperatur sonst sekundäre Chloratbildung leicht von Bedeutung werden könnte. Auch einem weiteren Uebelstande wirkt das Alkali entgegen. Da nämlich stets zu Beginn der Elektrolyse einer neutralen Chloralkalilösung etwas Chlor entweicht, könnte in der ersten Zelle des Systems, in die immer frische Lösung tritt, dies dauernd und damit in lästigem Maße geschehen. Die geringe Alkalität kann diese Störung sehr einschränken. Bei den KELLNERschen Zellen könnte nur im ersten Beginn der Elektrolyse einer gegebenen Laugenmenge Chlor entweichen; dort ist ein hierdurch veranlaßter Uebelstand durch den mehrfachen Laugendurchgang ausgeschlossen.

Die Apparate werden für 20 bis 150 sowie für 300 bis 480 Ampere gebaut, gewöhnlich zur Lieferung von Lösung mit 18 g Cl_2/l. Dies wird erreicht bei Anwendung von 11 kg $NaCl$ in 100 l mit etwa 7,4 Kilowattstunden und 6,2 kg $NaCl$ für 1 kg Cl_2. Ihre Leistung steht also hinter derjenigen der neueren KELLNERschen Apparate nur wenig zurück, ihr Anschaffungspreis ist aber erheblich verringert, so daß für größere Anlagen, wie sie in Zellstoff- oder Papierfabriken gebraucht werden, der SCHUCKERTsche Apparat den Vorzug verdient; aber auch in der Textilindustrie haben sich kleinere Typen von ihm bewährt.

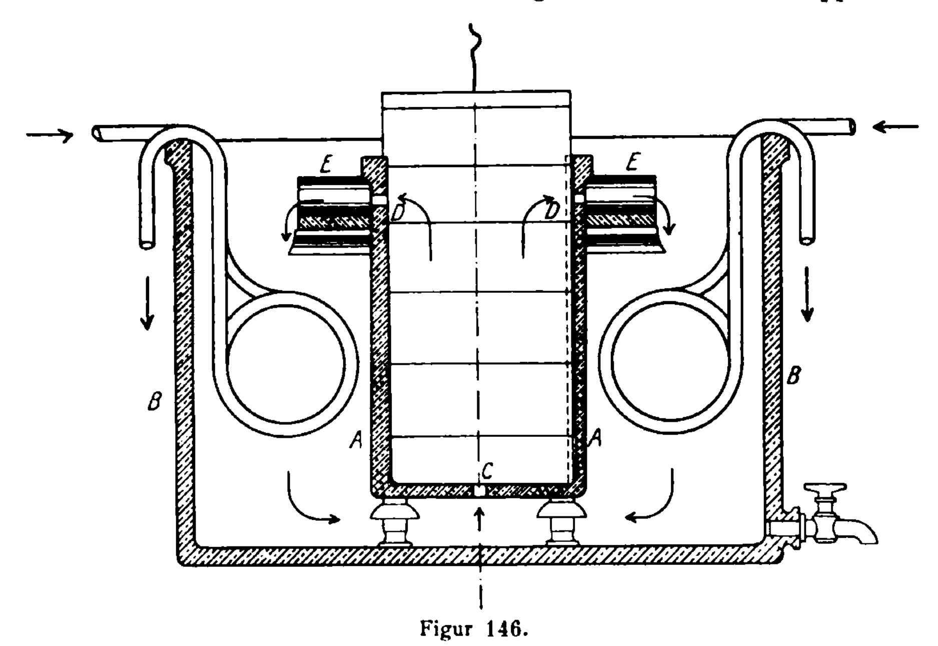
Eine noch viel weitere, heut wohl die technische Gewinnung der Bleichlösungen überhaupt nur ermöglichende Ermäßigung der Anschaffungskosten ist zu erreichen,

wenn auch die Anode aus Kohle besteht; man muß dann nur mit geringeren Bleichwerten der erzielen Lösungen und zeitweiligen Ersatz der Anoden rechnen. Apparate solcher Art sind von M. HAAS und F. OETTEL[1]) konstruiert worden. Die Form, in welcher größere Typen dieses Apparates gebaut werden[2]), ist die folgende: Der eigentliche Elektrolysierapparat ist ein rechteckiger Kasten aus Steinzeug, *A* in den Figuren 145[3]) und 146; sie entsprechen zwei zu einander senkrechten Querschnitten durch den Apparat. Die Längswände von *A* besitzen parallel angeordnete, senkrechte Nuten. In diese sind die als Endelektroden und als Mittelleiter dienenden Platten aus Acheson-Graphit eingesenkt; die dem letzteren Zwecke dienenden Platten sind nach oben und unten durch angefügte Glasplatten *G* so weit verlängert, daß sie den ganzen Querschnitt des Gefäßes ausfüllen. Jeder der so geschaffenen, je einem Einzelbade entsprechenden Abteile hat am Boden eine Oeffnung *C* und im obersten Teil seiner Seitenwände zwei Oeffnungen *D*, die in Rohrstutzen *E* ausgehen. Dieser ganze Apparat wird auf Porzellanfüße in eine größere Steinzeugwanne *B* gesetzt, welche die mit Hypochlorit zu beladende



Figur 145.

Chlornatriumlösung aufnimmt, und zwar so weit, daß diese im inneren Gefäße noch nicht ganz die oberen Ueberlauföffnungen erreicht. Zur Elektrolyse gelangt nur die im inneren Gefäße befindliche Lösung. Bei der in diesen Apparaten be-



Figur 146.

[1]) D. R. P. 130345 (1901): Verbesserung der älteren Apparate nach D. R. P. 101296 (1896) und 114739 (1900). Z. Elektroch. 7, 315 (1900). Die anfangs betriebenen Apparate, wie sie in der ersten Auflage dieses Buches (S. 379 u. 380) beschrieben sind, waren aus einer Asphaltmasse hergestellt und standen in asphaltierten äußeren Holzkästen. Dies hat sich nicht als dauerhaft erwiesen.

[2]) Von A. STAHL, Aue in Sachsen.

[3]) Die Zahl der gezeichneten Badabschnitte ist wieder viel kleiner, als sie für 110 Volt erforderlich wäre.

nutzten Stromdichte von etwa 0,14 Amp./qcm (vgl. S. 685) hebt die lebhafte, kathodische Wasserstoffentwicklung den Elektrolyten so weit, daß er durch die Ueberlaufsöffnungen in das äußere Gefäß überfließt, während durch die untere Oeffnung neuer Elektrolyt nach oben angesaugt wird. Auf solche Weise bewirkt hier der Strom selbst einen lebhaften Kreislauf zwischen dem inneren und dem äußeren Elektrolyten und führt die durch die Elektrolyse erwärmte Lösung zu den im äußeren Gefäße angebrachten Kühlschlangen. Nebenschlüsse sind hier, zumal durch die unteren Oeffnungen der Einzelabteile, nicht ganz ausgeschlossen, treten aber bei weitem nicht in dem Maße ein wie beim älteren Kellnerschen Apparat. Als Reduktionsschutz dienen nur die aus dem angewandten Salz sich abscheidenden Kalk- und Magnesiadiaphragmen. Immerhin liefern diese Apparate bei Betrieb mit einer Lösung von 150 g $NaCl$ in 1 l bei frischen Kohlen Bleichlaugen von 10 bis 12 g Cl_2/l mit 6,5 bis 6,9 Kilowattstunden für 1 kg Cl_2 [1]). Ein von der Anwendung der Kohlen untrennbarer Nachteil ist das Erfordernis zeitweiliger Erneuerung der Elektroden; denn da diese unter allen Umständen langsam angegriffen werden, nimmt ihre Porosität zu und dadurch wieder ihre weitere Angreifbarkeit, während die Hypochloritausbeuten herabgehen. Im Laufe von $^3/_4$ Jahr bis 1 Jahr werden unter den Bedingungen, welche anfangs 12 g Cl_2/l lieferten, nur noch etwa 8 g erhalten. Dann müssen die Kohlen erneuert werden; tut man dies öfter, so bleibt natürlich der Bleichwert höher. Diese Apparate werden für 65 und 80 Ampere gebaut.

Für geringeren Bedarf an Bleichlauge wird eine etwas andere Type benutzt. Diese besteht nur aus einem rechteckigen, gestreckten Steinzeugtrog, in welchen die Kohlen ähnlich eingesetzt sind wie bei der großen Type, nur mit dem Unterschiede, daß sie abwechselnd bis zum Boden reichen und zugleich unter dem Flüssigkeitsspiegel enden oder nicht bis auf den Boden reichen und dann über den Flüssigkeitsspiegel hinausragen. Man läßt den Elektrolyten den Apparat senkrecht zu den Elektroden durchströmen; deren Anordnung zwingt ihn, dabei auf und ab zu fließen. Eine Kühlung unterbleibt, und man erreicht bei einmaligem Durchfluß mit weit verdünnterer Chloridlösung als in der größeren Type, nämlich mit 40 bis 45 g Chlornatrium in 1 l, je nach Stromstärke und Durchflußgeschwindigkeit, Bleichlaugen mit etwa 1 bis gegen 6,5 g Cl_2/l; die geringeren dieser Chlorkonzentrationen werden dabei mit erheblich besserer Energieausnutzung erhalten werden, als oben für die größere Type angegeben wurde. Derartige für 5 bis 35 Ampere und 110 Volt gebauten kleinen Apparate sind in Wäschereien und Bleichereien verbreitet und haben auch Eingang in die Abwässerreinigung gefunden. Aehnliche, für Wäschereien bestimmte, mit doppelpolig wirkenden Graphitelektroden versehene Apparate, die bei einmaligem Durchfluß und ohne Kühlung 4 bis 5 g Cl_2/l liefern, bringt auch die Firma Siemens & Halske in den Handel. Daß solche Apparate gegenüber dem ebenfalls auf verdünnte Bleichlaugen hinarbeitenden Weichertschen Apparate in der Stromausbeute zurückstehen, ist nur selbstverständlich; dafür sind sie weit billiger als dieser.

Die Zahl der in der Technik zur Anwendung gelangten Apparate dieser verschiedenen Konstruktionen ist eine sehr beträchtliche. Allein die in der Textilindustrie betriebenen Schuckertschen Apparate entsprachen im Jahre 1911 einer Gesamtleistung von etwa 700 Kilowatt, so daß, zumal hier gerade die Haas-Oettelschen Apparate auch große Bedeutung haben, die auf elektrolytische Bleichlösung in der Textilindustrie damals insgesamt arbeitende Leistung sicherlich ein Vielfaches jenes Betrages war. Größer noch ist die in der Zellulose- und Papierindustrie zu gleichem Zwecke angewandte Leistung, welche im gleichen Jahre auf etwa 3200 Kilowatt geschätzt wurde. Auch in der neueren Zeit hat die

---

[1]) Vgl. E. Kirchner, Das Papier, Bd. III B. und C., S. 550.

Zahl der in der Technik benutzten Bleichelektrolysäure, sowohl der mit Kohle und Platin wie der allein mit Kohle arbeitenden, noch weiter zugenommen.

c) Elektrolytische Herstellung chlorsaurer Salze.

Die elektrolytische Darstellung chlorsaurer Salze ist eines der am frühesten entwickelten Anwendungsgebiete der technischen Elektrochemie und liefert, wenigstens auf dem europäischen Festlande, und in den Vereinigten Staaten, einen erheblichen Teil dieser für die Sprengstoff- und Zündwarenbereitung in großem Maße gebrauchten Salze. Schon 1889 haben GALL und MONTLAUR die erste mit Elektrolyse arbeitende Chloratfabrik in der Schweiz eingerichtet, in welcher zunächst mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum und unter Zirkulation der Lösung von diesem Raum in jenen gearbeitet wurde; dadurch sollte die kathodische Reduktion verhindert werden. An der Anode gelangte also immer eine anfangs alkalische Chloridlösung zur Elektrolyse, und letztere konnte offenbar fortgesetzt werden, bis der größere Teil des allmählich entstandenen Hypochlorits in unterchlorige Säure verwandelt war. Immerhin betrug die Stromausbeute nicht über 25 %, und doch erwies sich das Verfahren damals gegenüber dem älteren, rein chemischen als ökonomisch überlegen. Sehr bald aber hat man das Diaphragma zwischen Anoden- und Kathodenraum aufgegeben und benutzt in der Technik wohl ganz allgemein die inzwischen auch von der Wissenschaft gefundenen und in ihrer Wirkungsweise erkannten Mittel zur Verhütung bzw. Verminderung der Stromverluste durch Reduktion und Sauerstoffentwicklung.

Große Mengen Chlorat werden, z. B. in Schweden und Nordamerika, nach Verfahren erzeugt, welche im Wesen der OETTELschen Arbeitsweise entsprechen[1]); man elektrolysiert eine freies Alkali enthaltende Chloridlösung und begnügt sich mit einer Stromausbeute von höchstens 60 bis 65 %. Man kann das hierbei um so eher tun, als dieses Verfahren ein außerordentlich einfaches ist und nur sehr geringer Ueberwachung bedarf.

In den französischen Alpen scheint man die bezüglich der Stromausbeute günstigste Arbeitsweise zur elektrolytischen Chloratdarstellung zu benutzen und erzielt mit chromathaltigem, schwach angesäuertem Elektrolyten eine Stromausbeute von 90 %. Man fügt der Chloridlösung etwas Kaliumbichromat hinzu und hält dann, wenn zunächst die Hypochloritbildung eingetreten ist, durch mehrfache kleine Salzsäurezusätze dauernd einen Teil des Hypochloritsauerstoffs in Gestalt von unterchloriger Säure. Die von Bichromat anfangs orangefarbene Lösung wird bei der Elektrolyse gelb und bleibt es auch bei richtigem Salzsäurezusatz, da das Gleichgewicht $2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + Cr_2O_7''$ für eine nennenswerte Cr_2O_7''-Konzentration mehr $H^{\cdot}$ braucht, als in einer $NaOCl$ und $HClO$ enthaltenden Lösung existenzfähig sind. Als Anode dient glattes Platiniridiumblech, welches mit einer Stromdichte von 0,1 bis 0,2 Amp./qcm belastet wird. Durch die hohe Stromdichte wird der Elektrolyt dauernd erwärmt. Man hat es durch die Wahl des Lösungsvolumens und damit der Abkühlungsfläche in der Hand, welche Temperatursteigerung diese Wärmezufuhr bedeutet, und richtet es zweckmäßig so ein, daß die Badtemperatur etwa 70 bis 75° beträgt. Das kann man bei der angewandten hohen Stromdichte und bei dem Erfordernis, zu günstiger Ausnutzung der Anlage den Einzelbädern größere Stromstärken zuzuführen, nur erreichen, wenn man im Verhältnis zu diesen große Lösungsvolumina anwendet, d. h. mit nicht zu hoher Stromkonzentration arbeitet. Durch diese technischen Rücksichten ist man also zu der gleichen

---

[1]) Vgl. R. BRANDEIS, Bericht d. V. Internat. Kongresses für angewandte Chemie Bd. IV, S. 461 u. 462.

Folgerung gelangt, welche oben (S. 679) für schwach saure Chloridlösungen theoretisch abgeleitet wurde für die Bedingungen, welche bei hoher Stromausbeute eine möglichst geringe Chlorentwicklung gewährleisten, also geringe Belästigung und zugleich möglichst seltene, nachträgliche Zugabe von Salzsäure, kurz ein Mindestmaß von Betriebsüberwachung gestatten.

Die Benutzung heißer Lösungen bietet mehrfache Vorteile: sie gestattet, dank der Widerstandsverminderung des Elektrolyten, vielleicht auch der Polarisationsspannung, an Spannung zu sparen. Die oben genannte Temperatur von 70 bis 75° ist in ersterer Hinsicht insofern günstig, als bei wesentlich höherer Temperatur die Spannungsgewinne nicht mehr beträchtlich steigen, die dann durch starke Wasserverdampfung aus den offenen Bädern hervorgerufenen Unbequemlichkeiten aber sehr störend werden. Fernerhin bewirkt die Temperatursteigerung durch Beschleunigung der sekundären Chloratbildung eine starke Verminderung der Hypochloritkonzentration des Elektrolyten. Das ist ein Vorteil, da alle Stromverluste bei der Chloratdarstellung nur vom Hypochlorit herrühren. Auch nach Schluß der Elektrolyse setzt sich die sekundäre Chloratbildung fort, bis aller Hypochloritsauerstoff, auch der der unterchlorigen Säure, in Chloratsauerstoff und freies Chlor verwandelt ist (S. 656). Da mit dem Verschwinden des Hypochlorits die $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten ansteigt, nimmt dieser dabei die Farbe des Bichromats wieder an. Für die Schonung der Rohrleitungen, Pumpen und Kristallisationsgefäße, mit denen die Lösung nach Beendigung der Elektrolyse in Berührung kommt, ist dies von großer Bedeutung.

Arbeitet man in alkalischer Lösung, so wird auch hier angesichts der erwünschten hohen Stromdichte eine Selbsterhitzung des Elektrolyten stattfinden. Man wird also auch hier mit erhöhter Temperatur zu rechnen haben, wenn man nicht Kühleinrichtungen zu Hilfe nehmen will. Wie Fig. 132 lehrt, steigen nun freilich für gegebene Alkalität und Stromdichte die Verluste durch anodische Sauerstoffentwicklung mit der Temperatur beträchlich an. Man erkennt aber auch, daß man, auch ohne die minimalen Hypochloritkonzentrationen zu verlassen, dem immer entgegenwirken kann, wenn man den Alkalizusatz vermindert; dieser ist also auf die für die Betriebsverhältnisse zweckmäßige Temperatur und auf die anzuwendende Stromdichte immer so einzustellen, daß die Stromausbeute sich tunlichst nahe an 65% hält. Hierbei läßt sich jedenfalls die Hypochloritkonzentration wieder auf den sehr kleinen, für die Schonung der weiteren Apparatur erforderlichen Konzentrationen halten.

Eine technisch sehr wichtige Frage für die elektrolytische Chloraterzeugung ist die nach dem Material billiger und haltbarer Kathoden. Platinkathoden sind zu teuer und, wie wir wissen, auch nicht dauernd haltbar. In stärker alkalischer Lösung bedecken sie sich schon bei mäßiger Stromdichte durch oberflächliche Auflockerung mit Platinschwarz[1]); bei dauernder Belastung mit hoher Stromdichte können sie brüchig werden. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, daß auch in dieser Hinsicht sich der Chromatzusatz als nützlich erweist, wie er auch die kathodische Verstäubung von Blei (S. 370) ausschließt[2]). Bei Kathoden aus löslichen Metallen ist stets zu bedenken, daß sie zwar nicht während der Elektrolyse, aber bei den im technischen Betriebe nie ganz zu vermeidenden Stromunterbrechungen vom Hypochlorit angegriffen werden. Dies ist um so bedenklicher, als wenigstens bei Kupfer oder Nickel die vom Hypochlorit erzeugten Oxyde ihrerseits Hypochlorit in Chlorid und Sauerstoff zersetzen (S. 665). Je geringer der Hypochloritgehalt der Lösung ist, um so kleiner werden allerdings

---

[1]) F. Haber, Z. anorg. Ch. **16**, 438 (1898).
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 2744 (1898).

auch diese Störungen [1]). Praktisch kommt als Kathodenmaterial wesentlich Eisen in Betracht. Allerdings wird an ihm auch das Chlorat reduziert, doch kann auch dies, wenigstens in schwach saurer Lösung, durch Chromatzusatz verhindert werden, der die Kathoden nach Stromunterbrechung auch passiv machen kann. Wie weit die Schutzwirkung des Chromats auch in schwach alkalischer Lösung möglich ist, ist noch nicht bekannt. Günstig erscheinen auch Kohlenkathoden, zumal solche aus Acheson-Graphit; sie sind aber jedenfalls teurer als Eisenkathoden.

Von großer Wichtigkeit, ja überhaupt eine Lebensfrage für die elektrolytische Chloratgewinnung ist es, das Platin der Anoden durch ein billigeres Material zu ersetzen. In den von der Firma Griesheim-Elektron hergestellten Elektroden aus Eisenoxyduloxyd hat sich ein solches finden lassen. Genauere Untersuchungen über den Verlauf der Alkalichloridelektrolyse an solchen liegen bisher noch nicht vor, man weiß nur, daß sie katalytisch die Sauerstoffentwicklung aus Hypochlorit zu beschleunigen vermögen (S. 733). In schwach saurer Lösung kommt das aber wenig in Betracht, in solcher ist auch an den genannten Elektroden die Chloratherstellung mit einer Stromausbeute von mehr als 80 % durchführbar.

Die Bäder sind auf Oelisolatoren gestellte rechteckige, offene Tröge aus Zement- oder Steinplatten. In ihnen sind die Elektroden senkrecht eingehängt, und zwar die Anoden stets zwischen den Kathoden. Näheres über die als bewährt befundene Art der Anbringung der Elektroden und ihre Verbindung mit der Stromquelle ist nicht bekannt [2]).

Die Arbeitsweise bei der elektrolytischen Chloratdarstellung [3]) gestaltet sich nun so, daß zur Gewinnung des Kaliumchlorats eine etwa 25 prozentige — sei es schwach alkalische, sei es chromathaltige und schwach saure — Chlorkaliumlösung so lange elektrolysiert wird, bis sie in bezug auf Chlorat etwa gesättigt ist. Da das Kaliumchlorat seine bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig kleine Löslichkeit in der Wärme stark erhöht, ist auch seiner stärkeren Anreicherung zu Liebe in jedem Falle die Anwendung höherer Elektrolyttemperatur wichtig. Nach Erlangung einer hinreichenden Chloratkonzentration wird die Lösung noch heiß abgezogen. Beim Erkalten kristallisiert der größte Teil des Kaliumchlorats aus, wird ausgesoggt und umkristallisiert, während aus der Mutterlauge durch Eindampfen noch weiteres Chlorat abgeschieden wird, und sie schließlich für die Rückkehr zu den Bädern wieder mit neuem Chlorkalium versetzt wird.

Da Natriumchlorat sehr viel leichter löslich ist als Kaliumchlorat, würde es auch nicht kristallisieren, wenn man stärkste Chlornatriumlösung weitgehend in Chlorat verwandelte. Letzteres kann man ohne Schaden für die Stromausbeute und auch, ohne weiteren Uebergang des Chlorats in Perchlorat befürchten zu müssen, durchführen, bis mindestens $^2/_3$ des angewandten Chlorids verbraucht sind. Durch Eindampfen der Lösung scheidet man zunächst den Rest des Chlorids größtenteils ab und läßt dann das Chlorat kristallisieren. Will man unmittelbar kristallisierende Natriumchloratlösung bereiten, so versetzt man den auf etwa 70° gehaltenen, schwach angesäuerten Elektrolyten immer wieder mit Kochsalz, bis er schließlich durch die Elektrolyse bis auf etwa 750 g Chlorat in 1 l angereichert ist, wovon ein erheblicher Teil beim Erkalten aus-

---

[1]) Ob sie so klein werden können, daß die bei CORBIN, Franz. Pat. 309351 und P. LEDERLIN, D. R. P. 136678 (1901) sich findende Angabe von Kathoden aus Kupfer und Kupferlegierungen eine technisch brauchbare Apparatur ergibt, ist bisher noch nicht erhärtet.

[2]) Früher waren auch gelegentlich doppelpolige Elektroden aus Platiniridium im Gebrauch. Z. Elektroch. 6, 128 (1899).

[3]) Vgl. J. BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie, Bd. II. Halle bei W. Knapp, 1909, S. 413 ff.

kristallisiert. Die Mutterlauge kehrt dann zu neuer Anreicherung in den Prozeß zurück.

Die Spannung bei der elektrolytischen Chloratbereitung dürfte mindestens 4,5 Volt betragen. Bei z. B. 85% Stromausbeute braucht dann die Herstellung

von 1 kg $KClO_3$ 6,93 Kilowattstunden und 0,61 kg KCl,
von 1 kg $NaClO_3$ 7,98 Kilowattstunden und 0,55 kg $NaCl$.

Für die Oekonomie dieses Prozesses spielt also der Kraftpreis eine überwiegende Rolle. Deshalb hat sich die Chloratfabrikation ursprünglich vorwiegend an Stellen billiger Wasserkräfte angesiedelt. Die größten Fabriken liegen in der Schweiz: in Chedde und in Vallorbes, in Savoyen: in St. Michel de Maurienne, und in Schweden: in Mansboe und Alby, und ferner am Niagarafall; während des Krieges sind sehr große Anlagen auch in Mitteldeutschland mit den aus der Braunkohle gewonnenen billigen Kräften in Betrieb genommen worden.

Eine gewisse Menge Kaliumchlorat wird außerdem, wie wir noch sehen werden, auf elektrolytischem Wege bei der Zerlegung des Chlorkaliums nach dem Griesheimer Verfahren als Nebenprodukt gewonnen; dazu kommt aber in immer zunehmendem Maße die Herstellung des Chlorats mit Hilfe von Elektrolytchlor auf rein chemischem Wege.

Da zumal bei höherer Temperatur und nicht allzu hoher Stromdichte ($D_A = 0{,}1$ Amp./qcm oder weniger) bei der elektrolytischen Chloratdarstellung noch kein Perchlorat entsteht, solange die Chloridlösung nicht unter einen Chloridgehalt von 0,2 bis 0,1-normal herabgeht, können auch die sehr leicht löslichen Chlorate von Lithium und Calcium aus den konzentrierten, mit Chromat versetzten Chloridlösungen dieser Metalle leicht rein dargestellt werden, indem man bis fast zur Erschöpfung des Chlorids elektrolysiert, eindampft und kristallisieren läßt. Bei der Herstellung von Baryumchlorat muß wegen der Schwerlöslichkeit des Baryumchromats der Chromatzusatz unterbleiben. Wenn man aber die kathodische Stromdichte sehr hoch wählt, z. B. in der Weise, daß man als Kathoden aus Platindraht rechteckige Gitter nach Art eines Fensterkreuzes und von gleichem Umfange wie die Anode herstellt, so erhält man bei $D_A = 0{,}1$ Amp./qcm aus kalt gesättigter Chlorbaryumlösung bei 70 bis 80° das Baryumchlorat mit einer Stromausbeute von 70 bis 65%, welches, nach fast völliger Erschöpfung des Chlorids, beim Erkalten der Lösung auskristallisiert.

3. Elektrolyse von Alkalichloridlösungen; Darstellung von Alkalihydrat und Chlor[1]).

a) Nebenvorgänge bei der elektrolytischen Entwicklung von Chlor (Elektrolyse der Salzsäure).

An der Anode einer wässerigen Lösung, aus welcher der Strom freies Chlor entwickelt, besteht, wie wir sahen, in der Lösung das Gleichgewicht: $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl$, und das Potential reicht, zumal an glattem Platin, auch zur Sauerstoffentwicklung aus saurer Lösung aus. Diese tritt nun, wie der Versuch[2]) gezeigt hat, bei der Alkalichloridelektrolyse auch dann stets ein, wenn jedes Andringen von kathodischem Alkali in die Anodennähe ausgeschlossen ist. Als Anionen für die Sauerstoffentwicklung kommen wieder ClO' und OH' in Betracht; erstere freilich nur in der geringen Konzentration, die in der schwach sauren, dicht an der Anode herrschenden Lösung möglich ist. Noch geringfügiger ist aber jedenfalls hier die aus dem Wasser stammende OH'-Konzentration. Die Wirkung der ClO'-Entladung ist, wie wir wissen, die Chloratbildung. Es hat

---

[1]) J. Billiter, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Halle bei W. Knapp, 1909, Bd. II, S. 109—326; A. Brochet, La soude electrolytique. Paris, B. Tignol 1909.
[2]) Z. Elektroch. 6, 597 (1900).

sich nun gezeigt, daß stets, wenn neben Chlor an einer Anode sich Sauerstoff entwickelt, auch Chloratsauerstoff in der Lösung auftritt, und zwar, wenn man von den verdünntesten Chloridlösungen absieht, um so mehr, je erheblicher die dem Chlor sich beigesellende Sauerstoffentwicklung ist. Daraus ergibt sich, daß die ClO'-Entladung auch da stattfindet, wo Hypochloritsauerstoff nur durch die Hydrolyse des Chlors und ohne Mitwirkung kathodischen Alkalis entsteht. Ihr Umfang wird nur gering sein, wenn an der Anode hohe Chloridkonzentration im Gleichgewichte $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HOCl$ die Konzentration von $HOCl$ und demgemäß auch von ClO' niedrig und zugleich das Anodenpotential verhältnismäßig tief hält. Daß daneben auch OH' des Wassers in noch geringerem Umfange entladen werden, ist wahrscheinlich. Je verdünnter nun die Chloridlösung wird, um so mehr muß sich im Elektrolyten an der Anode das hydrolytische Gleichgewicht zugunsten der unterchlorigen Säure verschieben. Dabei nimmt aber freilich in dem Gleichgewichte $HOCl \rightleftarrows H^{\cdot} + ClO'$ die ClO'-Konzentration nicht zu, sofern darin die von $HOCl$ und $H^{\cdot}$ im gleichen Maße wachsen. Immerhin steigt bei Abnahme der Chloridkonzentration an der Anode das Verhältnis $c_{ClO'} : c_{Cl'}$, und da zugleich auch das Anodenpotential höher wird, auch die Sauerstoffentwicklung. Da diese auch am glatten Platin, so lange sie noch sehr geringen Umfang hat, die von ihr veranlaßte Potentialsteigerung nur langsam vollzieht, aber dies um so schneller tut, je stärker sie wird, so wird bei erheblich verminderter Cl'-Konzentration an glatter Platinanode im Beginn einer Elektrolyse auch die anodische Sauerstoffentwicklung rasch an Umfang zunehmen. Zugleich wird aber dadurch auch eine Verminderung der Konzentration des im Elektrolyten um die Anode gelösten freien Chlors eintreten; denn diese hängt vom Partialdruck des Chlors über der Lösung ab, muß also immer kleiner werden, je mehr Sauerstoff sich dem Chlor beimischt. Bei immer weiter abnehmender Chloridkonzentration und immer stärker werdender Sauerstoffentwicklung wird daher das Konzentrationsverhältnis $c_{ClO'} : c_{Cl'}$ an der Anode immer langsamer wachsen, und schließlich wird der Strom, wenn sich ihm nur noch sehr wenig Cl' bieten und die diese begleitenden ClO' ihn auch nur unvollkommen befriedigen können, in immer mehr überwiegendem Maße unter Entladung von OH' des Wassers aus der Anode in die Lösung übertreten, d. h. bei immer kleinerer Chloridkonzentration muß die anodische Chloratbildung schließlich wieder abnehmen, während die Sauerstoffentwicklung dauernd steigt.

Wenn nun die Anionen ClO' oder OH' an einer Chlor entwickelnden Anode im Nebenvorgange entladen werden, so verbleiben stets [vgl. Gleichung (20) auf S. 664] auf 1 Atom entweichenden Sauerstoffs 2 $H^{\cdot}$ in der Lösung. Diese wird also in der Umgebung einer Chlor entwickelnden Anode stets sauer sein, und zwar um so stärker, je mehr Sauerstoff sich dem Chlorgase beimischt. Dadurch wird andererseits aber gerade der Sauerstoffentwicklung kräftig entgegengewirkt.

Der Umfang, welchen diese Nebenerscheinungen an einer Platinanode annehmen können, läßt sich ermitteln, wenn man die hierfür zweckmäßig (vgl. S. 676) aus Platindrahtnetz bestehende Anode im oberen Teil einer Glasglocke anbringt, welche, mit der Oeffnung nach unten, in ein sie umgebendes, weiteres Gefäß gestellt und hier von der Kathode umfaßt wird. Die in neutraler Chloridlösung an dieser entstehenden OH' können nur durch Wanderung von unten her in der Glocke bis in die Anodennähe gelangen; hierzu aber gehört beträchtliche Zeit. Untersucht man die Anodenvorgänge, ehe das von der Kathode kommende OH' bis nahe an die Anode vorgedrungen ist, so treten die anodischen Erscheinungen unbeeinflußt durch das kathodische Alkali hervor. An einem 30 qcm großen, halbkugelig nach unten gewölbten, engmaschigen Platindrahtnetz ergab sich bei 1 Ampere und mit etwa 1,5 Amp.-Std. das Folgende, wenn das Volumen der Anodenlösung bis zur unteren Fläche der Anode 180 bis 200 ccm betrug.

Konzentration des Elektrolyten *KCl*	% Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung	Nach dem Versuch betrug dicht unter der Anode die Konzentration der freien Säure
3,16 bis 3,04-*n*	0,09	0,0001-*n*
1,96 bis 1,92-*n*	0,20	0,0007-*n*
1,47 bis 1,42-*n*	0,43	0,0014-*n*
0,98 bis 0,92-*n*	1,20	0,0024-*n*
0,48 bis 0,43-*n*	3,15	0,005-*n*
0,30 bis 0,22-*n*	6,3	0,01-*n*

Ist der Elektrolyt von vornherein nicht neutral sondern sauer, so wird die im Gleichgewicht $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H' + Cl' + HOCl$ vorhandene Menge $HClO$ und auch die ClO'-Konzentration sehr vermindert. Aber selbst in mäßig verdünnter Salzsäure treten noch leicht nachweisbare Mengen Sauerstoffs an der Anode auf; unter Bedingungen, welche den für die oben angeführten Versuche geltenden entsprachen, wurde an einer Anode aus Platindrahtnetz gefunden:

Konzentration der Salzsäure	% Stromarbeit zur Sauerstoffentwicklung
1,09 bis 0,99-*n*	0,0
0,49 bis 0,36-*n*	0,9
0,30 bis 0,21-*n*	4,9

Die anodische Sauerstoffentwicklung in Salzsäure ist an das Auftreten der durch anodische Sauerstoffbeladung der Chlorentladung entgegentretenden Reaktionswiderstände gebunden; sind diese an sauerstoffreier Elektrode noch nicht ausgebildet, so werden auch in verdünnter Salzsäure und an glattem Platin nur sehr kleine Sauerstoffmengen frei; zur lebhafteren Entwicklung kommt es mit Eintritt des Potentialanstieges[1]). Erfolgt sie aber, so ist sie wieder stets mit einer Bildung von Chloratsauerstoff verbunden. Doch zeigt sich in den verdünnten Salzsäurelösungen, in denen diese Vorgänge etwas deutlicher hervortreten, daß das Verhältnis des Chloratsauerstoffs zum gasförmigen Sauerstoff, welches nach Vorgang (20) gleich 2 : 1 zu erwarten wäre, meist beträchtlich zugunsten des freien Sauerstoffs verschoben ist, daß also neben ClO' auch in erheblichem Maße OH' hier an der anodischen Sauerstoffentwicklung beteiligt sind. Der Verlauf der Elektrolyse verdünnter Salzsäure zwischen zwei einander gegenübergestellten Platinblechen wird durch folgende bei 0,02 Amp./qcm und bei gewöhnlicher Temperatur ermittelten Angaben[2]) erläutert; sind die Platinbleche glatt, so ist die Cl'-Verarmung an ihnen stärker, und der Anstieg des Anodenpotentials erfolgt darum schneller als an einem Drahtnetz; wohl deshalb erscheinen die an platinierter Anode gefundenen, in Klammern stehenden Ergebnisse mit den vorerwähnten, am Drahtnetze gemachten Beobachtungen als besser vergleichbar.

---

[1]) G. Pleiderer, Z. phys. **68**, 63 ff. (1910).

[2]) F. Haber und S. Grinberg, Z. anorg. Ch. **16**, 221, 344, 346 (1898); bei der Durchführung dieser Versuche waren die Aenderungen, die das zur Chlorentladung erforderliche Potential am Platin durch dessen Sauerstoffentladung erfährt, noch nicht näher bekannt; ihre Wiederaufnahme unter Berücksichtigung der Potentialänderungen wäre erwünscht.

Konzentration der Salzsäure	% der Stromarbeit zur Bildung von Chloratsauerstoff	% der Stromarbeit zur Bildung von Sauerstoffgas
1,0-*n*	1,04 [0,0]	0,9 [0,0]
0,33-*n*	6,54 [2,1]	9,7 [3,2]
0,1-*n*	34,62 [5,5]	34,41 [5,5]
0,033-*n*	26,50 [4,1]	53,6 [31,3]

Der auf Chlorsäurebildung entfallende Stromanteil nimmt also, wie es die Theorie erwarten ließ, mit fortschreitender Verdünnung der Salzsäure zunächst zu, um dann bei der verdünntesten der untersuchten Lösungen wieder kleiner zu werden, während die Sauerstoffentwicklung dauernd an Umfang zunimmt. Diese dürfte jetzt zum überwiegenden Teil durch Entladung der *OH'* des Wassers veranlaßt sein. Man wird hieraus schließen dürfen, daß mit steigender Temperatur die Verhältnisse an der Anode für die Entladung von *OH'* günstiger werden als für die der *ClO'*, zumal die starke Verminderung der Löslichkeit des Chlors bei erhöhter Temperatur auch die Konzentration der letzteren Ionen sehr herabsetzt. Bei höherer Temperatur wird unter sonst gleichen Bedingungen in der Tat die Chlorsäurebildung geringer und die Sauerstoffentwicklung höher.

Die anodische Sauerstoffentwicklung tritt noch bei der Elektrolyse etwa 23 prozentiger Salzsäure ein; die sehr kleinen Mengen hierbei sich entwickelnden Sauerstoffs sind freilich gasanalytisch nicht mehr festzustellen, sie machen sich aber noch dadurch bemerkbar, daß sie die Chlorwasserstoffbildung in dem aus solcher Salzsäure entwickelten Chlorknallgase verzögern. Das aus einer mehr als 23 prozentigen Säure abgeschiedene Chlor erweist sich aber auch in dieser Hinsicht als völlig rein [1]).

Die starke anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäuren hat zur Folge, daß die Zersetzungsspannung für sie ebenso hoch liegt, wie sie für Sauerstoffsäuren gewöhnlich gefunden wird: z. B. für 0,03-*n*-*HCl* bei 1,67 Volt, während sie für 1,0-*n*-*HCl* 1,31 Volt beträgt [2]).

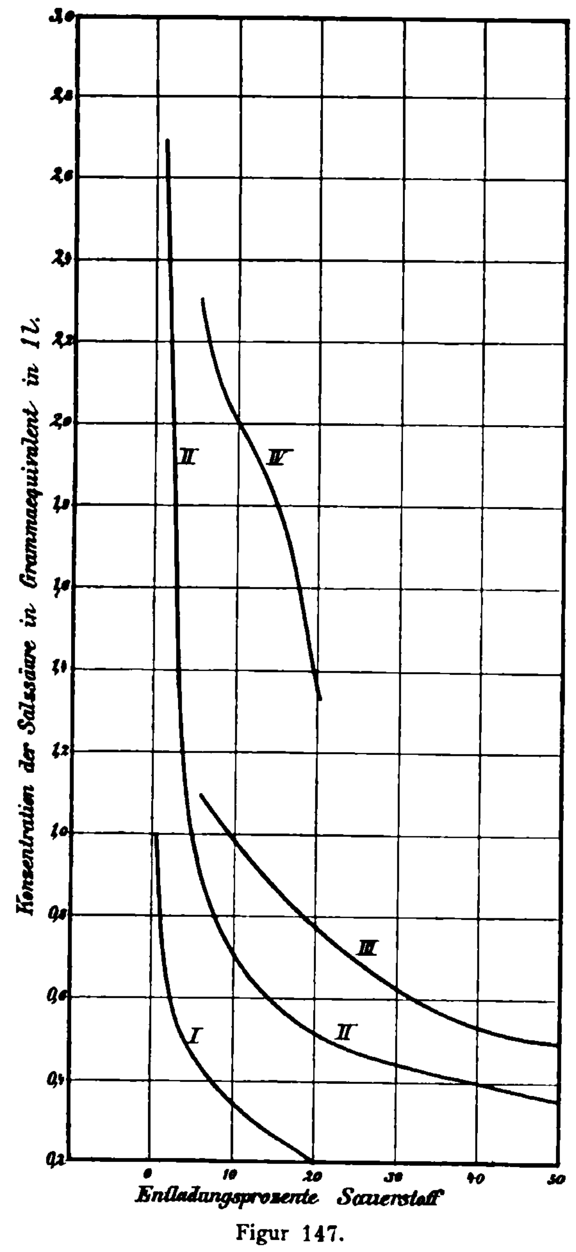
Die hier etwas eingehender geschilderten primären Anodenvorgänge bei der Elektrolyse sehr verdünnter Alkalichlorid- bzw. Salzsäurelösungen haben eine beträchtliche praktische Bedeutung. Wie oben (S. 683) gezeigt, hat die Anwendung von Kohle statt Platin als Anodenmaterial bei der Chloridelektrolyse zur Folge, daß auch bei Benutzung eines konzentrierten Elektrolyten doch nur eine verdünnte Lösung in den Poren der Anode der Elektrolyse unterliegt. Je größer und zugänglicher die Poren sind, um so mehr findet, wie wir sahen, in ihnen Elektrolyse statt. Es wird also an Kohlenanoden aus einer Chlorionen enthaltenden Lösung mehr Sauerstoff anodisch entweichen, und eine anfangs neutrale Chloridlösung wird sich stärker ansäuern als an Platin unter sonst gleichen Bedingungen.

Dies erläutern zunächst die folgenden Beobachtungen [3]), welche bei der Elektrolyse von Salzsäurelösungen an Kohlenanoden gemacht wurden. In einem als Diaphragma dienenden rechteckigen Kasten aus poröser Tonmasse wurden 400 ccm Salzsäure mit 3 Ampere an 1 qdm Oberfläche bietenden Kohlenanoden, also mit 0,033 Amp./qcm, längere Zeit bei 18 bis 29° elektrolysiert. Dabei entwickelt sich Chlor, und *H'* wandern aus dem Anodenraum aus, d. h. die Konzentration der Salzsäure nimmt ab. Damit steigt der Sauerstoffgehalt im

[1]) R. Bunsen, Ann. Phys. [2] **100**, 66 (1857).
[2]) M. Le Blanc, Z. phys. Ch. 8, 299 (1891).
[3]) Z. Elektroch. 7, 1085 u. 1086 (1901).

Anodengase; statt des freien Sauerstoffs tritt aber mehr oder weniger Kohlendioxyd auf. Da 1 Volumen CO_2 aus 1 Volumen O_2 entsteht, letzteres aber die gleiche Stromarbeit wie die Abscheidung von 2 Volumen Cl_2 erfordert, ergibt sich, wenn ein Gasgemenge dem Volumen nach a % Cl_2, b % CO_2 und c % O_2 enthält, die zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte prozentische Stromarbeit s (unter Vernachlässigung anderer Oxydationsprodukte der Kohle) nach $100 : s = a + 2(b + c) : 2(b + c)$, zu

$$s = \frac{100 \cdot 2\ (b + c)}{a + 2\ (b + c)}.$$



Figur 147.

Die für verschiedene Kohlenarten bei allmählich abnehmender Salzsäurekonzentration so gefundenen Werte der Sauerstoffentwicklung sind durch die Kurven in Fig. 147 wiedergegeben. Kurve I stellt zum Vergleich die oben angegebenen, an glatten Platinblechen gefundenen Werte dar; Kurve II bezieht sich auf eine sehr dichte Retortenkohle, Kurve III auf eine viel porösere und angreifbarere Kunstkohle, und Kurve IV wurde mit einer Kohle erhalten, welche dem Augenschein nach von vielen größeren und kleineren Hohlräumen durchsetzt war. Hier ist, wie man sieht, schon eine sehr bedeutende Kohlensäureentwicklung vorhanden, wenn die Salzsäure in der Umgebung der Anode noch 2-normal ist, und in 1-normaler Salzsäure ist die Kohlensäuremenge auch an den anderen Kohlen beträchtlich.

Elektrolysiert man in entsprechender Weise eine Alkalichloridlösung und hält im Kathodenraume durch häufige Neutralisierung des entstehenden Alkalis die Neutralität aufrecht, so beobachet man, daß z. B. in 3,5-n-$NaCl$-Lösung bei den für die Kurven II und III benutzten Kohlen bei 78 bis 80° im Verlaufe längerer Elektrolyse 2 bzw. 9 % CO_2 im Anodengase sind, und nach Durchgang von 28 Amp.-Std. die Anodenlauge durch freie Säure 0,046- bzw. 0,32-normal sauer ist, während der Chloridgehalt noch etwa 3-normal ist. Bei dessen Abnahme geht die anodische Sauerstoffentwicklung stark in die Höhe; folgender Versuch zeigt für eine Kohle, die mit der für Kurve III benutzten, recht minderwertigen, von gleicher Art ist, den sehr hohen Betrag der CO_2-Entwicklung, wenn die Chloridkonzentration von anfangs 2-normal auf 1,4-normal herabgeht[1].

---

[1]) Z. Elektroch. 7, 1089 (1901).

Zeit nach Beginn der Elektrolyse in Stunden	Temperatur in Grad C	Stromstärke in Ampere auf 100 qcm	% CO_2 im Anodengase[1])
1	20	3,0	4,2
1½	23	3,0	4,8
2¾	83	3,0	35,9
3¼	81	3,0	27,2
3½	—	3,0	24,7
4	79	3,0	21,7
4½	83	3,0	25,2
5½	82	1,0	74,2
6	83	1,0	74,4
7	84	6,0	13,5
7¼	81	6,0	12,4
8½	18	3,0	2,8
9½	19	3,0	4,5

Der Einfluß der Stromdichte (vgl. S. 685) tritt hier nicht ganz rein hervor, da deren Steigerung auch eine Erhöhung der dicht an der Anode entstehenden Säurekonzentration bewirkt, also ein die Sauerstoffentwicklung wieder zurückdrängendes Moment begünstigt. Besser kommt dieser Einfluß zum Ausdruck, wenn man das Alkali im Kathodenraume nicht neutralisiert; dann erzeugen die einwandernden OH' im Anodenraume ClO' bzw. $HClO$, die das Auftreten höherer $H^{\cdot}$-Konzentrationen verhindern. So wurde z. B. an Acheson-Graphit bei 15° bei Elektrolyse von Chlornatriumlösungen im Anodengase beobachtet[2]), als die Kathodenlösung 1,25 bzw. 1,3-n-alkalisch geworden war:

	wenn die Anodenlösung an $NaCl$ gesättigt blieb,		von 3,4-n auf 1,7-n herabging	
	% CO_2	% O_2	% CO_2	O_2
bei 0,02 Amp./qcm	0,8	9,8	0,6	15,6
„ 0,06 „	1,0	12,2	0,6	18,8

Hier zeigt sich also die von Theorie für etwas höhere Stromdichte namentlich bei feiner porigen Kohlen erwartete Zunahme der Sauerstoffentwicklung bei abnehmender Chloridkonzentration. Noch mehr tritt dies, wie vorauszusehen, bei höherer Temperatur hervor. Man vermeidet daher zur Schonung der Anodenkohlen erfahrungsgemäß eine allzu hohe Stromdichte an ihnen; doch ist solche, zumal bei mäßiger Temperatur, noch um so eher zulässig, je mehr die Versuchsanordnung das Verweilen der gleichzeitig in der Umgebung der Anode auftretenden höherer Acidität begünstigt. Eine streng systematische Prüfung der Angelegenheit ist noch nicht vorgenommen.

Zu beachten bleibt immer, daß es in Wirklichkeit saure, verdünnte Chloridlösungen sind, die in den Poren der Anodenkohlen elektrolysiert werden, daß demgemäß neben Sauerstoff stets Chloratsauerstoff auftreten muß, und zwar bei niederer Temperatur im Verhältnis zur Sauerstoffentwicklung mehr als bei höherer.

Erinnert sei hier daran, daß Salzsäurebildung an Kohlen auch eintreten muß, wenn diese zu stark bituminös oder — einen verbreiteten Gebrauch der

[1]) Die Sauerstoffentwicklung war stets ganz gering.
[2]) B. Young, Dissert. Dresden 1911, S. 43 u. 49.

Technik gemäß — durch Paraffin oder Teer ihrer Porosität beraubt und dadurch wesentlich haltbarer gemacht sind. Solange das kathodische Alkali von der Anodenlauge fern bleibt, muß diese durch die Chlorierung solcher wasserstoffhaltigen Verbindungen saurer werden, und zwar ohne entsprechende anodische Sauerstoffentwicklung, während, wie wir sahen (S. 687), bei freier Vermischung von Kathoden- und Anodenlösung eine anfangs neutrale Chloridlösung durch jenen Vorgang alkalisch wird.

b) Allgemeine Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung von Chlor und Alkalihydrat.

Durch Elektrolyse kann man Chlor ohne weiteres sowohl aus der Salzsäure wie auch aus den Lösungen von Metallchloriden gewinnen. Letzteres hat man, wie oben (S. 550 u. 556) gezeigt, z. B. bei der Gewinnung von Nickel oder Zink aus ihren Chloridlösungen technisch betrieben, das Chlor dann aber gewöhnlich zur Aufschließung neuen Ausgangsmaterials verwendet.

S a l z s ä u r e kann in nicht zu geringer Konzentration auch zwischen Kohlenelektroden ohne nennenswerte Sauerstoffpolarisation und daher unter großer Schonung der Elektroden elektrolysiert werden; Stromverluste treten dabei nur durch kathodische Reduktion des gelösten Chlors ein, können aber, da dessen Konzentration an sich klein ist und mittels eines durchgeblasenen Luftstromes noch sehr vermindert werden kann, durch hinreichende kathodische Stromdichte sehr beschränkt werden [1]). Als möglichst billigen Elektrolyten würde man eine aus 2 $NaCl + H_2SO_4$ bzw. $+ 2\,NaHSO_4$ hergestellte Lösung benutzen. Bei 0,03 Amp./qcm und gewöhnlicher Temperatur kann man eine solche, anfangs 4,4-normal saure Lösung auf eine 2,4-normal saure herunterarbeiten mit 68 % Stromausbeute und 2,5 bis 2,9 Volt, d. h. im Mittel dabei 1 kg Cl_2 mit 3,06 Kilowattstunden gewinnen [2]). Wenn auch dieser Wert sehr günstig ist, so wäre doch ein solches Verfahren unwirtschaftlich, da es auf Kosten von Schwefelsäure betrieben würde, und das aus dem angewandten Natriumsalz entstehende Natriumsulfat keinen hohen Wert besitzt.

Im Gegensatz hierzu liefert d i e Z e r l e g u n g d e r w ä s s e r i g e n , n e u t r a l e n L ö s u n g e n d e r A l k a l i c h l o r i d e unter alleinigem Verbrauch von elektrischer Energie außer dem Chlor die für die ganze chemische Industrie sehr wertvollen Alkalihydrate. Um die Gewinnung beider Produkte zu gestatten, muß die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen so geleitet werden, daß d i e k a t h o d i s c h e n P r o d u k t e v o n d e n a n o d i s c h e n m ö g l i c h s t g e t r e n n t b l e i b e n. Zu den ersteren gehört auch der Wasserstoff, der bei solcher Arbeitsweise als Nebenprodukt in reinem Zustande aufgefangen werden kann. Andererseits ist er es, der beim Verlassen der Kathode das zugleich mit ihm entstandene Alkali mit den anderen von ihm berührten Teilen des Elektrolyten vermischt, also neben den Diffusions- und Wanderungsvorgängen dem Auseinanderhalten der kathodischen und anodischen Produkte entgegenwirkt.

Das Problem, beide voneinander gesondert gewinnen zu können, hat man bisher wesentlich auf drei Wegen technisch zur Lösung zu bringen gesucht:

1. Man trennt den Anodenraum vom Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma; D i a p h r a g m e n v e r f a h r e n.

2. Man erreicht durch die bloße Anordnung der Elektroden, daß die von den Elektrodengasen getroffenen Flüssigkeitsschichten sich weder untereinander, noch mit dem zwischen den Elektroden befindlichen Elektrolyten vermischen

[1]) F. OETTEL, Z. Elektroch. 2, 57 (1895); vgl. auch G. v. KNORRE und M. PUECKERT, D. R. P. 83565 (1895).
[2]) Chem. Ind. 1911, S. 411.

können, und daß ferner die Vermischung mit Hilfe der Wanderung und Diffusion durch die Länge des zwischen Kathoden- und Anodenlösung liegenden Diffusionsweges erschwert ist, Schichtungs- oder Glockenverfahren.

3. Man vermeidet überhaupt das Entstehen von Alkalihydrat und Wasserstoff an der Kathode, indem man als Material für diese Quecksilber anwendet, und zersetzt das an der Kathode entstandene Alkalimetallamalgam außerhalb der eigentlichen Zelle durch Wasser, unter Rückgewinnung des Quecksilbers und Bildung von Alkalihydrat und Wasserstoff; Quecksilberverfahren.

Nach diesen verschiedenen Verfahren gewinnt man verhältnismäßig einfach aus Alkalichloriden gleichzeitig Alkalihydrat, Wasserstoff und Chlor, welch' letzteres man durch Ueberführung in Chlorkalk oder durch Verflüssigung transportfähig macht bzw. zu mannigfachen chemischen Umsetzungen verwertet.

Vor Einführung der Elektrolyse wurden diese wichtigen Erzeugnisse der chemischen Großindustrie auf verhältnismäßig umständlichen Wegen nach dem LEBLANC-Verfahren rein chemisch dargestellt, welches aus Chlornatrium einerseits Salzsäure, andererseits Soda zu gewinnen erlaubte, und jene durch Braustein in Chlor nach dem WELDON-Prozeß, diese durch Kaustisizieren mit Kalk in Natronhydrat überführte. Dieses Verfahren, nach welchem noch 1895 viele große Werke arbeiteten, ist dann, nachdem die Sodagewinnung an den Ammoniaksodaprozeß übergegangen war, in Bezug auf die Gewinnung von Chlor und Aetzalkalien sehr bald von der Elektrolyse zum größten Teile verdrängt worden, da sie diese Produkte einfacher erzeugt.

Hierbei ist aber folgendes zu bedenken: So groß der Vorteil ist, welchen die Elektrolyse durch die Möglichkeit bietet, gleichzeitig Chlor und Alkali darzustellen, so liegt hierin doch zugleich der große Nachteil, daß man diese beiden Produkte hierbei stets in äquivalenter Menge gewinnen muß. Die Verwendungs- und Absatzgebiete beider sind aber sehr verschieden, und zwar verbraucht die Technik weniger Chlor als Alkali.

Es haben sich daher in Deutschland[1]), wo die Alkalichloridelektrolyse zuerst und vornehmlich entwickelt wurde, die Verhältnisse so gestaltet, daß die Elektrolyse (neben dem an Umfang gegen sie zurücktretenden DEACON-Prozeß) die Chlorkalkerzeugung bestreitet und den Bedarf an flüssigem Chlor sowie den sehr großen Bedarf für Chlorierung organischer Verbindungen deckt. Von den zugleich gewonnenen Alkalimengen genügt das Kalihydrat etwa den von ihm auf dem Markt geforderten Mengen, das Natronhydrat entspricht aber nur einem Teile von diesen; der andere Teil wird durch Kaustizieren der nach dem Ammoniakverfahren hergestellten Soda gewonnen.

Das lebhafte Bestreben der elektrolytisch arbeitenden Fabriken, ihre Betriebe zu vergrößern und ihrerseits die Bedürfnisse an Aetznatron immer vollständiger zu befriedigen, sowie die Auffindung neuer, vollkommenerer elektrolytischer Verfahren haben allmählich zu einer Ueberproduktion an Chlor geführt, welche zunächst die weitere Ausdehnung der technischen Alkalichloridelektrolyse in Schranken hält[2]). Freilich ist auch der Bedarf an Chlorkalk gewaltig gestiegen. Seitdem das Chlor in verflüssigtem Zustande in eisernen Flaschen oder in großen eisernen Fässern in den Handel kommt[3]), ist seine Verwendung zu manchen Zwecken bequemer und sicherer und dadurch sein Verbrauch auch in dieser Gestalt immer umfangreicher geworden. Auch sind manche neue Anwendungsgebiete des Chlors erschlossen worden in der Entzinnung des Weißblechs

[1]) Nach B. LEPSIUS, Ber. d. D. Chem. Ges. 42, 2911 (1909), wurde 1909 etwa die Hälfte der auf 300 000 t geschätzten Weltproduktion an Chlorkalk mit Hilfe der Elektrolyse erzeugt, die andere Hälfte (vornehmlich in England) nach dem DEACON- und dem WELDON-Prozeß.

[2]) Vgl. P. ASKENASY, Z. Elektroch. 17, 675 (1911).

[3]) Ueber das für die Verflüssigung jetzt meist benutzte, von der BADISCHEN ANILIN- und SODAFABRIK ausgearbeitete und im größten Maßstabe durchgeführte Verfahren vgl. D. R. P. 50 329 (1888).

(S. 542) und vor allem in der technischen, organisch-chemischen Synthese. Welchen Umfang in dieser die Verwendung des Chlors besitzt, erläutert die Tatsache, daß in der Badischen Anilin- und Sodafabrik schon 1904 eine mit 4000 Pferdestärken arbeitende, seitdem vermutlich noch sehr vergrößerte Anlage zur Chlornatriumelektrolyse nach dem Diaphragmenprozeß in Betrieb war, deren Chlorproduktion zum größten Teil zur Erzeugung der für die Herstellung künstlichen Indigos erforderlichen Mengen von Monochloressigsäure und Natriumhypochlorit benutzt wird. Auf der anderen Seite hat die Elektrolyse selbst dem Chlorverbrauch Abbruch getan, indem die elektrolytischen Bleichanlagen große Mengen von Chlorkalk ersetzen, und die elektrolytische Gewinnung großer Anteile der chlorsauren Salze das früher hierzu erforderliche Chlor entbehrlich gemacht hat. Der ersteren Einbuße sucht man dadurch zu begegnen, daß man durch Lieferung flüssigen Chlors die Verbraucher in den Stand setzt, daß sie selber aus Aetznatronlösungen die gewünschten Bleichlösungen in möglichst neutraler Form herstellen. Betreffs des Chlorats ist folgendes zu erwägen: Man kann durch die Alkalichloridelektrolyse Chlor und Aetzalkali mindestens mit der gleichen Spannung und Stromausbeute gewinnen, wie sie oben für die elektrolytische Chloratdarstellung angegeben wurden. Andererseits hat sich auf Grund der genauen Erforschung des Mechanismus der rein chemischen Chloratdarstellung das alte Liebigsche Verfahren für deren Durchführung, Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch und Umsetzung der dabei erhaltenen Calciumchloratlösung mit Chlorkalium, so verbessern lassen, daß das eingeführte Chlor mit nahezu theoretischer Ausbeute zur Chloratgewinnung dient. Benutzt man also das Elektrolytchlor für dieses Verfahren, so gewinnt man für den Betrag an elektrischer Energie, der nach dem unmittelbarem elektrolytischen Verfahren nur eine bestimmte Menge Chlorat liefert, neben dieser auch noch die äquivalente Menge von Aetzalkali. Da auch das bei dem rein chemischen Prozeß abfallende Chlorcalcium Verwertung findet, kann es nicht überraschen, daß die Technik bereits mehrfach erfolgreich von der unmittelbaren elektrolytischen Chloratgewinnung zur rein chemischen, jetzt aber durch das Elektrolytchlor vermittelten, Arbeitsweise zurückgekehrt ist.

Das Ziel, welches die Alkalichloridelektrolyse im Rahmen der chemischen Technik erreichen kann, besteht in der Deckung von deren immer wachsendem Bedarf an Alkalihydraten. Diese darüber hinaus in solchem Maße darzustellen, daß man auch die kohlensauren Alkalien aus ihnen gewinnen könnte, erscheint — von einzelnen besonderen Fällen abgesehen — als ausgeschlossen; denn das hieße, mit erheblichem Energieaufwande gewonnene Produkte unter Verlust an freier chemischer Energie in entsprechend weniger wertvolle Produkte verwandeln, welche auf viel sachgemäßerem Wege für das Natriumkarbonat durch den Ammoniaksodaprozeß, für das Kaliumkarbonat vor allem durch Aufarbeitung pflanzlicher und tierischer Abfallprodukte ohne Schwierigkeiten gewonnen werden können.

Von den kaustischen Alkalien ist das Kalihydrat das wertvollere. Da sein Aequivalentgewicht größer ist als das des Aetznatrons, liefert eine gegebene Strommenge eine größere Gewichtsmenge von Aetzkali als von Aetznatron; andererseits ist die Zersetzungsspannung von Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen etwa die gleiche; die höhere Leitfähigkeit der ersteren aber bedingt für sonst gleiche Anordnung eine Verminderung der Badspannung für das Chlorkalium. Eine bestimmte Gewichtsmenge Aetzkali bedarf daher zu ihrer elektrolytischen Darstellung eines kleineren Betrages an elektrischer Energie als die gleiche Menge Aetznatron. Da Deutschland im Besitze großer Kalisalzlager ist, hat sich hier am frühesten das technische Interesse der Ausbildung der elektrolytischen Chlor- und Alkalibereitung zugewandt, und hat hier dieses Problem seine erste technische

---

[1]) Vgl. P. Askenasy, Z. Elektroch. 17, 675 (1911).

Lösung gefunden für die Verarbeitung von Chlorkalium, der heute noch der größere Teil der in Deutschland betriebenen Alkalichloridelektrolyse gewidmet ist. Ihr ist es zu verdanken, daß Deutschland, das 1894 noch Aetzkali importierte, zehn Jahre später schon eine Ausfuhr von 25000 t davon zu verzeichnen hatte[1]. Die weitere Entwicklung der Verfahren hat aber gezeigt, daß auch die Darstellung von Aetznatron sehr wohl ökonomisch möglich ist; sie beschäftigt vor allem die im Auslande betriebene Alkalichloridelektrolyse, wenngleich auch in Deutschland sehr bedeutende Mengen Natronhydrat elektrolytisch hergestellt werden.

Als drittes Hauptprodukt liefert die Elektrolyse der Alkalichloride den Wasserstoff, dessen Menge im allgemeinen der aufgewandten Strommenge entspricht. Würde er aus offenen Gefäßen sich frei entwickeln, so würde er beträchtliche Mengen alkalischer Chloridlösung in feinsten Tröpfchen überall in die Umgebung der Bäder verspritzen. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, ist man sehr bald auch zur Benutzung dicht abgedeckter Kathodenräume übergegangen und läßt den Wasserstoff aus wenigen Röhren austreten. Nachdem man ihn anfangs unbenutzt in die Luft hatte entweichen lassen, haben bald einzelne Fabriken angefangen, den Wasserstoff aus den Bädern durch Rohrleitungen an Stellen zu führen, wo er verwendet werden kann: zur Benutzung in Leuchtgasanstalten oder als Brenngas in den Laboratorien usf. Von großer Bedeutung ist diese Gewinnung des Wasserstoffs geworden, als die Verfahren zur autogenen Schweißung und zum Zerschneiden des Eisens sowie die Luftschiffahrt umfangreiche, vorher kaum benutzte Verwendungsgebiete für ihn ergaben. Die Elektrolyse der Alkalichloride war es, welche den ersten Bedarf an reinem Wasserstoff für die seit 1907 in Deutschland gebauten Luftschiffe gedeckt hat. Dieser wird zu diesem Zwecke in Gasometern aufgesammelt und von hier für den Transport mittels Kompressoren in eiserne Flaschen auf 150 Atmosphären eingepreßt. Auch für die Fetthärtung, d. h. die Herstellung gesättigter, fester Fettsäuren aus ungesättigten, flüssigen Säuren, wobei feinverteiltes Nickel als Katalysator dient, werden große Mengen von Elektrolytwasserstoff verwendet.

Die Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen liefert stets mehr oder weniger verdünnte wässerige Lösungen von Alkalihydraten, und diese bedürfen immer des Eindampfens, also der Kohlen. Hier liegt also eine Fabrikation vor, welche durchaus nicht allein auf billige Wasserkräfte angewiesen ist, sondern auch mit billigen Kohlen erfolgreich arbeiten kann (S. 39). In der Tat wird die elektrolytische Darstellung von Alkali, zumal von Kalihydrat und Chlor, heute vielfach an Orten, wo als Kraftquelle allein billige Kohlen zur Verfügung stehen, mit gutem Erfolge betrieben. Das billigere Natronhydrat stellt man vielfach an großen Wasserkräften her. Doch verdienen solche nur dann den Vorzug, wenn ihre Lage, wie z. B. in Rheinfelden, am Lech oder am Niagara, auch den Bezug von Salz und Kohlen bequem gestattet und nicht zu fern von großen, für Abnahme der Erzeugnisse wichtigen Industriezentren sich befindet. Die Benutzung der großen Wasserkräfte der Alpen hat sich, da diese Momente dort ungünstig liegen, für die Alkalichloridelektrolyse bisher nicht als wirtschaftlich erwiesen.

Die Ausgangsmaterialien für die technische Alkalichloridelektrolyse sind das wesentlich aus Karnallit gewonnene Chlorkalium und das in Gestalt von natürlich vorkommenden Steinsalz oder in natürlichen Salzsolen zur Verwendung gelangende Chlornatrium.

Das Chlorkalium wird in sehr verschiedenem Reinheitsgrade von 80 bis 99% KCl in den Handel gebracht. Die Hauptverunreinigung ist Chlornatrium. Dieses würde bei der Elektrolyse dem Kalihydrat einen gewissen Gehalt an Natronhydrat erteilen. Da aber die Hauptmenge des Kalihydrats zur Bereitung

---

[1]) B. Lepsius a. a. O.

der Kaliseife, der Schmierseife, dient, und diese schon bei einem Gehalt von 2 % an Natronhydrat im Kalihydrat körnige Ausscheidungen von Natronseifen bekommt, wendet man zweckmäßig tunlichst reines Chlorkalium an. Das tatsächlich zur Elektrolyse benutzte Chlorkalium darf höchstens 1 % $NaCl$ enthalten, enthält aber in Wirklichkeit[1]) nur etwa 0,6 % $NaCl$, manchmal wohl auch noch etwas weniger. Als weitere, und zwar hier sehr beachtenswerte Verunreinigung des Chlorkaliums kommt ein kleiner Gehalt von Sulfaten in Frage, ferner geringe Mengen von Bromid und von Calcium und Magnesium. Der SO_4-Gehalt des Chlorkaliums dürfte 0,1 bis 0,04 % betragen.

Ueber den Grad der Reinheit des natürlichen Steinsalzes geben folgende Analysen von jüngerem Staßfurter Steinsalz Auskunft:

	$NaCl$	$MgCl_2$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCl_2$
1.	99,73	Spur	0,27	—	Spur
2.	98,55	—	1,49	0,23	—
3.	98,42	0,24	0,99	—	0,53

An vielen Stellen treten Salzsolen zutage, welche meist nur verdünnt sind, z. B. 1,5 bis 3 % $NaCl$ enthalten, und dann durch Gradieren konzentriert werden, und nur selten so stark sind, daß sie ohne weiteres zur Elektrolyse sich eignen. Letzteres könnte z. B. von der Reichenhaller Edelsole gelten, welche 22,44 % $NaCl$, 0,18 % $MgCl_2$ und 0,42 % $CaSO_4$ enthält, tatsächlich aber nicht elektrolytisch verarbeitet wird. Sehr oft enthalten die Solen erheblich größere Mengen Calcium- und Magnesiumsalze als diese im Verhältnis zum Chlornatrium, dann dürften sie ohne vorhergehende Reinigung aus den gleich zu erörternden Gründen kaum für elektrolytische Zwecke verwendbar sein, für welche von natürlichen Solen wohl nur die reinsten erfolgreiche Verwendung finden können.

Die Elektrolyse verlangt sehr reine Lösungen der Alkalichloride. Würden z. B. die scheinbar unwesentlichen Mengen von Sulfaten, wie sie das Chlorkalium enthält, in die Zersetzungszellen mit übergehen, so würde sich bald, da wie wir noch sehen werden, die Salze im Betriebe immer nur teilweise umgewandelt und alsdann wieder ergänzt werden, das Sulfat in den der Elektrolyse unterworfenen Salzlösungen anreichern. Das aber würde sehr bald eine starke Gefährdung der Anodenkohlen zur Folge haben. Das SO_4'' wandert mit den Cl' in die Poren der Kohle ein. Hier wird Cl' entladen zu freiem Chlor, und dies entweicht, daneben entwickelt sich auch Sauerstoff und hinterläßt $H^{\cdot}$, welche mit SO_4'' freie Schwefelsäure bilden. Durch weiteres Einwandern der SO_4'' entsteht immer mehr freie Schwefelsäure in der Kohle, die Lösung in der Kohle wird immer besser leitend. Dadurch wird das Eindringen des Stromes in die Poren der Kohle und die Bevorzugung der in ihnen vorhandenen Lösung für die Elektrolyse begünstigt. An dieser beteiligen sich dann immer mehr SO_4'', und immer weniger die stets in verhältnismäßig kleiner Menge in den Poren der Kohle verweilenden Cl', die anodische Sauerstoffentwicklung wird immer lebhafter und zerstört schließlich auch die besten Anodenkohlen. Da durch die Elektrolyse die SO_4'' aus den Poren der Kohle nicht verschwinden, sondern sich hier durch Zuwanderung anreichern, so können schon kleine SO_4''-Mengen in der angegebenen Richtung sehr schädlich wirken, und sie werden daher oft vor der Elektrolyse entfernt. Bei festem Salz kann dies durch Waschen mit einer annähernd gesättigten reinen Lösung dieses Salzes geschehen, welche dabei das Sulfat aufnimmt; schon vorhandene Lösungen, bzw. solche, in denen anfangs geringfügige Sulfatmengen sich bis zu schädlichen Konzentrationen angereichert haben, werden durch $CaCl_2$ oder besser $BaCl_2$ sulfatarm gemacht und durch Absitzenlassen von dem abgeschiedenen Sulfat befreit.

---

[1]) Nach gütiger Privatmitteilung von Herrn Professor Dr. PRECHT aus Neu-Staßfurt 1904.

Das Chlornatrium enthält, wie erwähnt, neben Sulfaten stets nicht ganz unerhebliche Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen. Würden diese zur Elektrolyse gelangen, so würden entweder alsbald oder nach kurzer Anreicherung dieser Basen in den dem Betriebe unterworfenen Salzen Kalk- und Magnesiahydrat in der erhaltenen Alkalilauge sich abscheiden. Ein gewisser Teil des Stromes würde also statt des gewünschten Natriumhydroxyds diese wertlosen Stoffe liefern. Man muß daher diese Basen vor der Elektrolyse aus den dieser zuzuführenden Salzen in billiger Weise abscheiden. Dies geschieht durch Sodazusatz zur Lösung des Chlorids, worauf mit Chlorbaryum das Sulfat zu entfernen ist. Erst so gereinigte Laugen gelangen zur Elektrolyse. Es liegt auf der Hand, daß, je reineres Steinsalz oder je reinere Salzsole von der Natur zur Verfügung gestellt wird, um so einfacher und billiger der Betrieb zu gestalten ist.

Von den unmittelbar zu gewinnenden Endprodukten der Zerlegung von Alkalichloridlösungen ist der Wasserstoff von sehr hohem Reinheitsgrade und kann, wie schon erwähnt, ohne weiteres benutzt werden.

Das Chlor ist, je nachdem es an Anoden aus Kohle oder solchen aus unangreifbarem Material (Platin, Eisenoxyduloxyd) entwickelt wird, mit Kohlendioxyd oder Sauerstoff verunreinigt. Während letzteres Gas für die Verwendung des Chlors keine Störungen bedingt, kann ersteres, wenn seine Menge zu groß wird, z. B. 8 bis 10 % des Gases erreicht, sehr schädlich sein, indem z. B. bei der Chlorkalkdarstellung unterchlorige Säure in erheblicherem Maße frei werden und den Uebergang des bleichenden Calciumhypochlorits in das nicht bleichende und dazu zerfließliche Calciumchlorat einleiten kann. In solchem Falle bedarf es für das aus den Zellen kommende Chlor einer besonderen Reinigung; bei Besprechung des Griesheimer Verfahrens wird davon noch die Rede sein. Sehr oft läßt sich aber der CO_2-Gehalt des Chlors auf 1 bis 2 % halten; dann wird es ohne Schaden unmittelbar auf Chlorkalk verarbeitet oder verflüssigt, wobei der CO_2-Gehalt des Gases in das flüssige Chlor übergeht. Man darf hierin keinen Rückschritt gegenüber der früheren Chlorgewinnung beim Leblanc-Verfahren erblicken; denn auch hier wird vom Kalküberschuß des beim Weldon-Prozesse gewonnenen Kalk-Mangansuperoxydbreies Luftkohlensäure gebunden, die bei der Entwicklung des Chlors mit Salzsäure in dieses übergeht.

Das Alkalihydroxyd wird stets in mehr oder weniger verdünnter Lösung gewonnen, und dieses muß, wie schon erwähnt, durch Eindampfen in Handelsware verwandelt werden. Sie ist nur beim Quecksilberverfahren eine reine Alkalilösung; nur hier erhält man durch bloßes Eindampfen und Schmelzen sehr reines Alkalihydroxyd. Bei allen anderen Arbeitsweisen werden Chloridlösungen nur mehr oder weniger weit mit Alkali beladen; dieses ist dann vom Chlorid zu trennen. Stets gelangen auch von dem in der Anodenlösung auftretenden Chlorat gewisse Mengen in die Kathodenlauge. Das Eindampfen der Laugen geschieht allgemein in Mehrkörper-Vakuumapparaten. Da die Chloride in starker Alkalilauge schwer löslich sind, kristallisieren sie dabei großenteils aus: das abgeschiedene Salz wird abgenutscht, etwas ausgewaschen und in den Betrieb zurückgegeben. Die Löslichkeitsabnahme der Chloride in immer stärkerer Alkalilauge ist aber schließlich eine sehr langsame[1]), in Kalilauge von etwa 650 g KOH in 1 l (= 44 %), in Natronlauge von etwa 550 g $NaOH$ in 1 l (= 38 %) an, wozu kommt, daß das Kristallisieren und Absitzen des Chlorids in den zähen Laugen nur langsam bis ganz zum Gleichgewicht fortschreitet; es bleiben daher stets gewisse Mengen von Chloriden in den hochkonzentrierten Alkalilaugen zurück. Von Kalilauge ist eine solche von 50 %, d. h. 750 g KOH in 1 l, Handelsware; sie enthält neben 0,3 bis 0,5 % $NaOH$ das aus dem $NaCl$-Gehalt des technischen Chlorkaliums stammt, nach wochenlangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch

[1]) F. Winteler, Z. Elektroch. 7, 360 (1900).

0,55 % *KCl*, d. h. 1,1 % auf reines *KOH*, während ohne dieses Stehen 1,5 bis 1,7 Teile *KCl* neben 0,1 Teil $KClO_3$ auf 100 Teile *KOH* verbleiben. Noch stärker verunreinigt bleibt die Natronlauge, welche auf 100 Teile *NaOH* gewöhnlich etwa 3 Teile *NaCl* und 1,5 Teile $NaClO_3$ zurückhält. Auch von konzentrierter Natronlauge von 40 bis 50 % werden große Mengen unmittelbar von der Industrie verbraucht. Der größere Teil der Natronlauge, der kleinere der Kalilauge wird aber durch weiteres Erhitzen der vorher hochkonzentrierten Lösungen in offenen Kesseln auf feste Aetzalkalien verarbeitet, wobei natürlich die genannten Verunreinigungen in die Handelsware übergehen.

Will man die Aetzalkalien von diesen reinigen, so bietet sich dazu der Weg, aus den hochkonzentrierten Lösungen die Alkalihydrate kristallisieren zu lassen, wobei diese, wie sich gezeigt hat[1]), die Verunreinigungen ganz in der Mutterlauge lassen. Schon eine etwa 50prozentige Kalilauge scheidet in der Winterkälte Kristalle von $KOH, 2H_2O$ ab; Lösungen, welche auf etwa 60 % *KOH* eingedampft sind, geben, bei 60° bis 35° kristallisierend, Kristalle von KOH, H_2O mit nur 0,1 % *KCl*[2]). Aus sehr stark konzentrierten, nur noch bei höherer Temperatur flüssigen Kalilösungen kann wasserfreies *KOH* in schönen Kristallen gewonnen werden. Da das Eutektikum von KOH, H_2O und *KOH* bei 100° schmilzt und in seiner Zusamensetzung einem Gehalt der Schmelze an 86 % *KOH* entspricht[3]), der auch bei Gegenwart der in starker Kalilauge noch verbleibenden Mengen an Chlorid nur auf 85 % *KOH* herabgeht[4]), kann wasserfreies *KOH* nur aus Schmelzen von mehr als 85 % *KOH* oberhalb 100° gewonnen werden: eine solche von 92 % *KOH* gibt z. B. nach dem Erkalten auf 150° und dem Zentrifugieren bei dieser Temperatur kristallisiertes *KOH* in einer Ausbeute von 48 % des in der ursprünglichen Schmelze vorhandenen *KOH* und mit höchstens 0,7 % *KCl*. Aehnliches ist auch bei Natronhydrat möglich: für reines $NaOH, H_2O$ und *NaOH* liegt das Eutektikum bei 74 % *NaOH* und schmilzt bei 60°[5]); die im elektrolytisch gewonnenen Aetznatron verbleibenden Verunreingungen setzen jenen Wert auf 70 bis 73 % herab[6]). Man wird also nur aus einer mehr als 73 % *NaOH* enthaltenden Schmelze reines kristallisiertes *NaOH* erhalten können, und bei Temperaturen, die zweckmäßig um so höher liegen, von je konzentrierterer Schmelze man ausging; eine solche von 87 % *NaOH* gibt z. B., bei 185° zentrifugiert, mit einer Ausbeute von 56 % ein kristallisiertes *NaOH* von 98 bis 99 % Reinheit, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge sich anreichern.

Ein anderer Weg[6]) zur Reinigung starker Alkalihydratlösungen von Chloriden ist auf die zumal in hochkonzentrierter Lösung sehr viel größere Diffusionsgeschwindigkeit der Hydroxyde begründet; man läßt dabei die Lösung durch ein Diaphragma in Wasser hineindiffundieren und erhält hier z. B. ein festes *KOH* von nur noch 0,1 % *KCl*.

c) Die Diaphragmenverfahren.

1. *Allgemeines.*

Als der nächstliegende Weg, die kathodischen und anodischen Produkte der Alkalichloridelektrolyse voneinander getrennt zu halten, bot sich die zu

[1]) Die Untersuchungen des Salzbergwerks Neu-Staßfurt haben diese wichtige Tatsache zuerst sichergestellt; vgl. D. R. P. 117748 (1900) u. 189835 (1906).
[2]) Salzbergwerk Neu-Staßfurt D. R. P. 117748 (1900).
[3]) S. U. Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 898 (1893).
[4]) Salzbergwerk Neu-Staßfurt D. R. P. 189835 (1906).
[5]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 247896 (1908).
[6]) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 108500 (1898).

ähnlichem Zwecke seit langer Zeit in galvanischen Elementen benutzte Einschaltung eines porösen Diaphragmas zwischen den Kathoden- und Anodenraum. Bei Anwendung eines solchen sind zwei verschiedene Arbeitsweisen entwickelt worden, die sich nach der Art unterscheiden, in welcher man das der Elektrolyse zu unterwerfende Chlorid den Bädern zuführt: dies kann so geschehen, daß man dem Kathoden- wie dem Anodenraum jedem für sich seine Beschickung zuführt und nach geschehener Elektrolyse sie jenem wieder abnimmt, oder in solcher Weise, daß man nur dem Anodenraum die frische Lösung zuführt und sie, nachdem sie hier eine Zeitlang der anodischen Stromwirkung ausgesetzt war, durch die Poren des Diaphragmas in den Kathodenraum treten läßt, hier mit Alkali belädt und dann abzieht. Im ersteren Falle haben wir es mit Verfahren zu tun, bei denen der Elektrolyt im Diaphragma ruht, im letzteren mit solchen, bei denen er sich im Diaphragma vom Anodenraum nach dem Kathodenraume bewegt: Diaphragmaverfahren mit ruhendem bzw. mit strömendem Elektrolyten. Während bei den ersteren die Anordnung der Diaphragmen stets so ist, daß sie eine oder mehrere Seitenwände des Anodenraumes bilden, also senkrecht stehen, können im letzteren Falle sowohl senkrechte als auch wagerechte, dann nur den Boden der Anodenzelle bildende Diaphragmen benutzt werden. Diese Gesichtspunkte geben eine Einteilung der mannigfachen, heut von der Technik gebrauchten Diaphragmenverfahren.

2. *Diaphragmenverfahren mit ruhendem Elektrolyten Griesheimer Verfahren*[1]).

α) Die Entwicklung des Verfahrens. Die Möglichkeit, bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma, mittels der Elektrolyse von Chlornatriumlösung die Hauptprodukte des LEBLANC-Prozesses, Soda und Chlor, herzustellen, wies W. HEMPEL[2]) 1889 durch Versuche im kleinen nach. Inzwischen war aber die Industrie bereits in lebhafter Tätigkeit, diese Elektrolyse technisch durchzuführen. Im Jahre 1885 schon hatte BREUER das für die Durchführung des Diaphragmenverfahrens grundlegende Problem der Herstellung eines für den beabsichtigten Zweck chemisch und mechanisch dauerhaften Diaphragmas zum ersten Mal in befriedigender Weise gelöst[3]), indem er einen Weg fand, aus dem gegen Alkali und Chlor chemisch gleich widerstandsfähigen Portlandzement sehr feste Diaphragmen von guter Porosität herzustellen. Mit Hilfe derselben wurde dann auf Anregung und unter Leitung von J. STROOF und unter Mitwirkung der Gebrüder LANG in Griesheim das Diaphragmenverfahren in fünfjährigen Versuchen so durchgebildet, daß 1890 die erste größere Anlage zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali und Chlor in Betrieb gesetzt werden konnte[4]). Das Verfahren hat sich dauernd bewährt und weiter entwickelt und ist allmählich an vielen anderen Orten eingeführt worden. Die zu seiner Durchführung 1895 gegründete Gesellschaft GRIESHEIM-ELEKTRON betreibt große Werke in Griesheim, Rheinfelden und Bitterfeld sowie in Spanien, und hat ihr Verfahren bei anderen Fabriken, z. B. der BADISCHEN ANILIN- und SODAFABRIK, den ALKALIWERKEN WESTEREGELN und den FARBENFABRIKEN VORM. BAYER & Co. in Leverkusen im großen Maßstabe eingeführt. Im Jahre 1908 arbeiteten schon 33 000 Pferdestärken auf das Griesheimer Verfahren[5]); seitdem sind diese Anlagen noch erheblich erweitert worden, und ganz neue sind hinzugetreten, doch sind genauere Angaben

[1]) J. BILLITER, a. a. O., S. 165—175; Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen, Halle bei W. Knapp 1912, Teil II, S. 11—110. J. NUSSBAUM, bei P. ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie, Braunschweig 1916 bei Fr. Vieweg & Sohn, Bd. II, S. 180—196.

[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. 22, 2475 (1889).

[3]) MATTHES und WEBER, D. R. P 34 888 (1886).

[4]) G. LUNGE, Z. angew. Ch. 1896, 519.

[5]) B. LEPSIUS, a. a. O.

über den inzwischen erreichten Gesamtumfang des Verfahrens nicht zugänglich. Es ist zweifellos das bei weitem im größten Umfange betriebene Verfahren der Alkalichloridelektrolyse. Während es anfangs so gut wie ganz der Elektrolyse von Chlorkalium diente, haben sich im Laufe der Zeit die Verhältnisse so verschoben, daß jetzt Kalihydrat und Natronhydrat in etwa gleichen Gewichtsmengen nach dem Griesheimer Verfahren dargestellt werden.

In Frankreich ist ein von dem Griesheimer in mancher konstruktiven Hinsicht abweichendes Verfahren von OUTHENIN, CHALANDRES FILS und Co. und COLAS und GÉRARD[1]) ausgearbeitet worden, nach welchem einige größere an Wasserkräften, aber fern von Kohlen gelegene Werke der Schweiz und Savoyens eine Zeitlang gearbeitet haben, allem Anschein nach aber ohne dauernden ökonomischen Erfolg, da sie ihren Betrieb wieder eingestellt haben. Im folgenden können wir uns daher auf die Betrachtung des Griesheimer Verfahrens beschränken.

β) Theoretische Grundlage des Diaphragmenverfahrens mit ruhendem Elektrolyten. Das Diaphragmenverfahren ist seiner Natur nach nur in begrenztem Umfange eine Lösung des Problems der Alkalichloridelektrolyse mit getrennten Elektrodenprodukten. Denn wenn auch das Diaphragma eine räumliche Scheidung von Anoden- und Kathodenraum herbeiführt, so muß es doch zugleich porös sein, damit der in seinen Poren vorhandene Elektrolyt den Strom durch das Diaphragma hindurchzuleiten vermag. Würde nun das im Kathodenabteil entstehende Alkali gar nicht an der Stromleitung und Diffusion teilnehmen, so könnte es sich hier so gut wie ohne Verluste ansammeln. Tatsächlich ist das OH' des in der Lösung sich ansammelnden Alkalis durch seine große Wanderungsgeschwindigkeit aber in hervorragendem Maße zum Transport negativer Ladungen befähigt; es wird daher einen mehr oder weniger bedeutenden Teil des Transportes des Stromes vom Kathoden- in den Anodenabteil übernehmen und damit dort verschwinden. Dadurch aber muß die Stromausbeute an Alkali sich vermindern. Da das in den Anodenraum eindringende OH' hier Chlor verbraucht, wird auch die Ausbeute an diesem verkleinert. Wir wollen im folgenden die Theorie dieser Erscheinungen etwas näher behandeln, zumal sie ihrem Wesen nach auch bei allen anderen Verfahren der elektrolytischen Alkalichloridzerlegung wiederkehren, die überhaupt im Kathodenraume unmittelbar Alkalihydroxyd erzeugen.

γ) Die Strom- und Energieausbeute an Alkali[2]). Zwei Elektrolyte beteiligen sich (S. 88) an der Ueberführung einer bestimmten Elektrizitätsmenge im Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten, welche sie in der Lösung besitzen. Bei zwei so stark elektrolytisch dissoziierten Stoffen, wie es die Chloride und Hydrate von Alkalimetallen sind, wird die gegenseitige Beeinflussung ihrer Dissozation eine so weit gleichartige sein, daß wir das Verhältnis der Leitvermögen in der gemischten Lösung annähernd gleich dem Verhältnis derjenigen Leitfähigkeiten setzen können, welche einerseits das Chlorid, andererseits das Hydroxyd geben würden, wenn jedes für sich in der gleichen Konzentration wie in der gemischten Lösung vorhanden wäre. Sei ursprünglich, ehe Alkali an das Diaphragma gelangt, zur Ueberführung einer gewissen Elektrizitätsmenge durch einen dem Diaphragma parallelen Querschnitt 1 Aequivalent Alkalichlorid notwendig, so werden, wenn Alkali dem Chlorid am Diaphragma sich beimischt, x Aequivalente von ihm an der Stromüberleitung in das Diaphragma teilnehmen, und ebensovielen Aequivalenten Chlorid diese Tätigkeit abnehmen, so daß von ihm noch $(1 - x)$ Aequivalente diese besorgen. Ist $\varkappa_1$ das spezifische Leitvermögen, welches das Chlorid aufweisen würde, wenn es unter sonst gleichen Bedingungen

[1]) Z. Elektroch. 7, 843 (1901), J. NUSSBAUM, a. a. O., S. 190—193.
[2]) F. FOERSTER und F. JORRE, Z. anorg. Ch. 23, 158 (1899).

allein in der Lösung wäre, und $\varkappa_2$ die entsprechende Größe für das Hydroxyd, so ist sehr angenähert das Teilungsverhältnis

$$(\zeta) \qquad \frac{1-x}{x} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}},$$

wenn c_1 die Konzentration, γ_1 den Dissoziationsgrad und Λ_{∞_1} das maximale molekulare Leitvermögen des Chlorids und die Werte mit dem Zeichen $_2$ die entsprechenden Größen für das Hydroxyd bedeuten. Es ergibt sich:

$$(\eta) \qquad x = \frac{1}{1 + \dfrac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}}}.$$

In der Zeit, in welcher an der Kathode ein Aequivalent Alkali entsteht, wandern, wenn dann zunächst nur das Chlorid die Stromleitung durch das Diaphragma übernimmt, nur n Aequivalente Chlorion aus dem Kathodenraum fort, wenn n die Ueberführungszahl des Chlorions in dem betreffenden Chloride ist, und $(1 - n)$ Alkali-Kationen wandern vom Anodenraume her ein, und geben zusammen mit den von den n Chlorionen verlassenen Alkali-Kationen das eine Aequivalent derselben, welches zusammen mit den an der Kathode aufgetretenen OH' das Hydroxyd ausmacht. Da nun auf ein Aequivalent entstehendes Alkalihydrat nur n Aequivalente Chlorid verschwinden, nimmt das Alkali schneller im Kathodenraum zu, als das Chlorid ab. Andererseits ist ja Λ_{∞_2} sehr erheblich größer als Λ_{∞_1} (S. 108), d. h. in dem Bruch $\frac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}}$ wächst im Verlauf der Elektrolyse der Nenner sehr viel schneller, als der Zähler abnimmt. Der Wert des Bruches wird im gleichen Maße kleiner, also derjenige von x immer größer, d. h. der Anteil des Hydroxyds an der Stromüberführung in das Diaphragma hinein nimmt schnell zu mit der Konzentration des Hydroxyds. Dadurch aber wird die Stromausbeute an Alkali in immer stärkerem Maße vermindert, je konzentrierter durch die Elektrolyse das Alkali im Kathodenraume wird.

Würde die Stromleitung allein durch das Hydroxyd erfolgen, so würden, wenn n' die Ueberführungszahl des Hydroxyds ist, in der Zeit, in welcher ein Aequivalent Hydroxyd an der Kathode entsteht, n' Aequivalente Hydroxyd durch das Diaphragma auswandern, und die Stromausbeute A in dieser Zeit wäre:

$$(\vartheta) \qquad A = 1 - n'.$$

Wenn nun statt eines Aequivalentes Alkali an der Stromleitung nur der Bruchteil x teilnimmt in der Zeit, in welcher 1 Aequivalent Alkali entsteht, so ist in dieser Zeit die Stromausbeute

$$(\iota) \qquad A = 1 - x\,n'.$$

Setzt man hier den oben gefundenen Wert von x ein, nimmt in erster Annäherung $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1$ an, und bezeichnet das für gegebene Temperatur konstante Verhältnis $\frac{\Lambda_{\infty_1}}{\Lambda_{\infty_2}}$ mit a, so erhält man

$$(\varkappa) \qquad A = 1 - \frac{n'}{1 + a \cdot \dfrac{c_1}{c_2}}$$

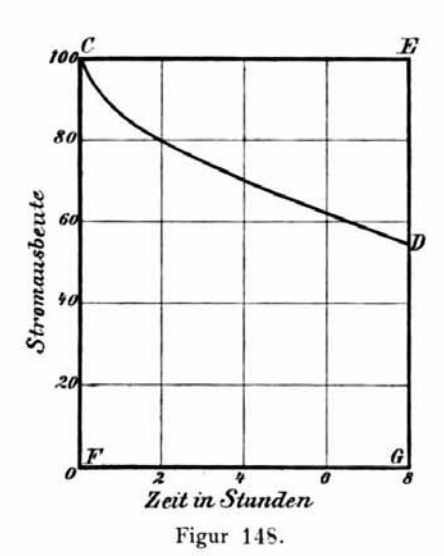
als die Stromausbeute an Alkali in dem Augenblick, in welchem am Diaphragma das Konzentrationsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ herrscht. Da hierin c_1, wie wir oben sahen, sich verhältnismäßig viel weniger verändert als c_2, und noch dazu in einem allein durch

die Aenderung von c_2 bestimmten Maße, so ist die in jedem Augenblicke der Elektrolyse herrschende Stromausbeute vor allem eine Funktion der in eben diesem Augenblicke herrschenden Alkalikonzentration.

Wie die Stromausbeute bei allmählich zunehmender Alkalikonzentration sich ändert, und welche Abnahme gleichzeitig der Chloridgehalt des Elektrolyten erfährt, zeigt der Verlauf folgender Elektrolyse [1]), bei welcher 700 ccm einer 140 g *KCl* enthaltenden Kathodenlösung gegenüber 500 ccm die gleiche Chlorkaliummenge enthaltender Anodenlösung mit einem Pukallschen Tondiaphragma und einer Platinanode bei 5 Ampere (d. h. 0,016 Amp./qcm Diaphragmenfläche) elektrolysiert wurden. Aus der am Ende jedes Zeitabschnittes gefundenen Chlorid-(c_1) und Alkalikonzentration (c_2) wurde die in diesem Augenblick herrschende Stromausbeute nach Formel ($\varkappa$) berechnet.

Zeitabschnitt des Versuchs	Entstandene Alkalimenge in g	Im Kupfercoulometer gleichzeitig vom Strom niedergeschlagenes *Cu* in g	Mittlere Stromausbeute in dem betreffenden Zeitabschnitt	c_1 in Grammäquivalent in 100 ccm	c_2 in Grammäquivalent in 100 ccm	*A* ber. in % für das Ende des Zeitabschnittes
Die ersten 2 Stunden	17,78	11,47	88,06	0,2382	0,0418	81,3
Die zweiten 2 Stunden	14,29	11,71	69,30	0,2224	0,0754	70,4
Die dritten 2 Stunden	13,60	11,61	66,50	0,2096	0,1071	62,6
Die vierten 2 Stunden	11,11	11,85	58,02	0,2066	0,1331	55,0

Der zeitliche Verlauf der Stromausbeute an Alkali bei diesem Versuch ist durch die Kurve *CD* in Fig. 148 angegeben. Die mittlere Stromausbeute über die gesamte Versuchszeit ist durch das Verhältnis der Flächen *CDGF* und *CEGF* bestimmt und kann aus dem Gewichtsverhältnis zweier gleich dicker Papierstücke von der Größe dieser Flächen ermittelt werden. In obigem Falle wurde so aus den für *A* berechneten Werten 71 % gefunden, während der Versuch eine Gesamtstromausbeute von 69 % ergab [2]).



Figur 148.

Die für die Stromausbeute an Alkali maßgebenden Werte von c_1 und c_2 sind die unmittelbar am Diaphragma auf dessen nach der Kathode gerichteten Seite herrschenden Konzentrationen von *Cl'* und *OH'*, da allein von ihnen die in das Diaphragma übertretende, also aus dem Kathodenraum verschwindende Menge der *OH'* bestimmt wird. Bei den voraufgehenden Betrachtungen wurden die im ganzen Kathodenraume analytisch bestimmbaren Konzentrationen an Chlorid und Hydroxyd als die in die Formel ($\varkappa$) einzusetzenden Werte von c_1 und c_2 angesehen. Das ist nicht immer streng richtig.

---

[1]) Z. anorg. Ch. **23**, 193.

[2]) Ph. Guye, Journ. Chim. Phys. **1**, 121, 212 (1903), 1. Aufl. dieses Buches, S. 397 u. 398 (vgl. auch E. Briner, Journ. Chim. Phys. **5**, 398 (1907) u. A. Brochet, Bull. Soc. Chim. [IV] **3**, 532 [1908]), hat durch Probieren festgestellt, daß die Formel ($\varkappa$) so umgewandelt werden kann, daß sie als Veränderliche nur *A* und c_2 enthält, deren gegenseitige Beziehung mit Hilfe

Da das *OH'* von der Kathode aus in den Elektrolyten gelangt, wird hier seine Konzentration von der Kathode nach dem Diaphragma hin abnehmen, wenn nicht die Bewegung der Kathodenlösung den Ausgleich der Konzentration besorgt. Ist die Durchmischung der Kathodenlösung nur dem sich entwickelnden Wasserstoff überlassen, also keine sehr lebhafte, so ist sie bei gegebener Stromstärke und Kathodengröße um so gründlicher, je kleiner das Volumen der Kathodenlauge ist; deshalb kann schon dieser Umstand, gleich jeder anderen der Durchmischung der Lösung günstigen Maßnahme, eine Abnahme der Stromausbeute herbeiführen [1]). Andererseits wird, wenn nicht, wie bei obiger Versuchsreihe, die Chloridkonzentration im Anoden- und Kathodenraume annähernd die gleiche, sondern eine erheblich verschiedene ist, dicht am Diaphragma durch die Diffusion von oder nach dem Anodenraume eine andere Chloridkonzentration geschaffen, als im übrigen Kathodenraume. So ergibt sich das auf den ersten Blick mit obigen Ausführungen im Widerspruch erscheinende Ergebnis, daß auch die Chloridkonzentration des Anodenraumes maßgebend ist für die Stromausbeute an Alkali. In welchem Maße das eintreffen kann, zeigt folgende Tabelle für Versuche, bei denen im Kathodenraum eine anfangs 1,95-*n*-*NaCl*-Lösung bis auf die Alkalität von etwa 1,4-*n*-*NaOH* und einem Chloridgehalt von 1,7- bis 1,6-*n*-*NaCl* jedesmal unter den gleichen Bedingungen elektrolysiert wurde, während die Chloridkonzentration im Anodenraume wechselte [2]).

Chloridgehalt der Anodenlösung	Kathodische Stromausbeute
Dauernd gesättigt 4,9-*n*-*NaCl*	73,1%
Herabgehend von 4,9- auf 3,5-*n*-*NaCl*	71,0 „
„ „ 3,3- „ 1,6-*n*-*NaCl*	69,7 „

Für die Benutzung der Formel (*x*) ist weiterhin zu erwägen, daß neben den bisher betrachteten, für die Alkaliausbeute allerdings in erster Linie maßgebenden Wanderungsverhältnissen der *OH'* und *Cl'* noch einige andere Momente auf die Bewegung dieser Ionen im Diaphragma nicht ohne Einfluß sind.

Außer der Auswanderung von *OH'*-Ionen unter der Wirkung des Potentialgefälles in der Strombahn findet nämlich auch ein freiwilliges Wegdiffundieren von *OH'* in das Diaphragma infolge des Konzentrationsgefälles der *OH'* zwischen beiden Seiten des Diaphragmas statt. Die hierauf beruhenden *OH'*-Verluste sind bedingt durch die Dicke des Diaphragmas und den von der Durchlässigkeit des Diaphragmas bestimmten Diffusionsquerschnitt, ferner von der Alkalikonzentration im Kathodenraum, welche, da die *OH'*-Konzentration im Anodenraum praktisch gleich Null gesetzt werden kann, das wirksame Konzentrationsgefälle gibt, und endlich von der Zeit und von der Temperatur, durch deren Steigerung alle Diffusionsvorgänge sehr beschleunigt werden. Ein Bild von der Größe der hierdurch möglichen Verluste zeigen folgende Versuche [3]). Bei diesen waren bei 50° zwei gleich große, mit etwa 25 prozentiger *NaCl*-Lösung gefüllte und nur durch eine senkrecht stehende Pukallsche Platte getrennte Ge-

einer von der Natur und Anfangskonzentration des Chlorids und von der Temperatur bestimmten Konstanten wiedergegeben werden kann. Diese Formel gibt, zwischen zwei Werte von c_2, etwa c_2' und c_2'', integriert, die Stromausbeute, mit der die Alkalikonzentrationssteigerung von c_2' auf c_2'' zu erreichen ist, wenn Ausgangskonzentration des Chlorids und Temperatur gegeben sind. Da aber bisher kein Weg gefunden ist, um jene Konstante anders als eben an der Hand der elektrolytischen Alkaligewinnung selbst zu ermitteln, so kann diese an sich sehr interessante Betrachtungsweise noch nicht zur Vorausbestimmung der Gesamtstromausbeuten dienen, führt also nicht weiter, als die Bestimmungen der oben angeführten Art.

[1]) B. Young, Dissert. Dresden 1911, S. 18 ff.

[2]) Ebenda, S. 61.

[3]) A. Tardy und Ph. A. Guye, Journ. Chim. Phys. 2, 114 (1904).

fäße nebeneinander angeordnet, von denen das eine (G_1) von vornherein Alkali enthielt, das andere (G_2) davon frei war. In beiden wurde die Lösung dauernd bewegt.

Diaphragma	Größe der Diaphragmenfläche in qcm	Porenvolumen des Daphragmas	g $NaOH$ in 1 l in G_1 anfangs	g $NaOH$ in 1 l in G_2 nach t Tagen	t	Überdiffundierte g $NaOH$
Nr. Ia	57,76	31,4%	162,12	17,36	1,75	13,02
Nr. Ib	64	29,2	65,89	6,02	2,8	6,32
Nr. II	64	28,3	65,89	3,86	2,64	4,05
				2,99	1,66	3,14
Nr. III	64	28,9	65,89	5,60	2,96	4,20
				3,51	1,68	2,63

Die während einer Elektrolyse freiwillig das Kathodenabteil durch eine bestimmte Diaphragmenfläche verlassende Alkalimenge ist, wie man sieht, auch bei 50° nur klein, und leicht kann die in der gleichen Zeit vom Strome auf die gleiche Diaphragmenfläche erzeugte Alkalimenge so groß gemacht werden, daß die Diffusionsverluste ihr gegenüber verschwinden. Je kleiner nun die Stromstärke ist, mit welcher man unter sonst gleichen Bedingungen eine gewisse Alkalikonzentration erzeugt, um so mehr Zeit haben die Diffusionsverluste, sich zu betätigen, um so kleiner ist die Stromausbeute. Wurden z. B. am gleichen Diaphragma 700 ccm einer 20prozentigen Kaliumchloridlösung bis zu einem Alkaligehalt von 9,8 g KOH in 100 ccm einmal mit 5 Ampere, und das andere Mal mit 1 Ampere elektrolysiert, so betrug dort die Stromausbeute 69,9%, hier 59,3%. Diese Erscheinungen werden aber noch dadurch verwickelt, daß, wie oben bemerkt, auch die Diffusion des Chlorids auf die Alkaliausbeute von Einfluß ist. Ist z. B. die Chloridkonzentration im Anodenraume höher als im Kathodenraume, so wird die dadurch mögliche Steigerung der Alkaliausbeute für eine bestimmte zu erreichende Alkalikonzentration um so besser zur Erscheinung kommen, je mehr der Diffusion Zeit bleibt, dicht an der der Kathode zugewandten Seite des Diaphragmas eine möglichst hohe Chloridkonzentration herzustellen. Unter diesem Gesichtspunkte wird eine kleine Stromdichte am Diaphragma gerade günstig auf die Alkaliausbeute wirken. Da dieser Einfluß sich auf das Verhältnis $c_{Cl'}/c_{OH'}$, also auf die in erster Linie die Alkaliausbeute bestimmenden Wanderungsverhältnisse erstreckt, kann er von sehr erheblicher Bedeutung sein und den auf dem Wegdiffundieren der OH' beruhenden Verlust ausgleichen oder übertreffen. Daher geht, wenn die Stromdichte am Diaphragma von sehr kleinen Beträgen aus ansteigt, die Alkaliausbeute durch einen Höchstwert, der um so ausgeprägter ist und bei um so kleineren Stromdichten liegt, je mehr die Chloridkonzentration im Anodenraum die im Kathodenraume übertrifft[1]).

Hierzu kommt nun noch, daß auch die Elektroosmose (S. 121) im Diaphragma tätig ist und, zumal zu Beginn der Elektrolyse, einen Flüssigkeitsstrom vom Anoden- zum Kathodenraum veranlaßt, durch welchen der Flüssigkeitsspiegel in diesem über den in jenem emporgehoben wird. Hierdurch wird im Anfang der Elektrolyse die OH'-Auswanderung aus dem Kathodenraum beeinträchtigt; später findet unter dem hydrostatischen Ueberdruck im Kathodenraum dauerndes Einströmen nach der Anode, durch die Elektroosmose aber dauerndes Abströmen in entgegengesetzter Richtung statt; dann dürften diese Erscheinungen den Gang der Elektrolyse nur noch wenig beeinflussen. Sie

[1]) W. Jacob, Dissert. Dresden 1913.

werden überhaupt von um so geringerem Einfluß sein, je kleiner das Spannungsgefälle im Diaphragma, je niedriger also an diesem die Stromdichte ist.

Diese Betrachtungen lehren, daß die ausschließliche Berücksichtigung der Ionenwanderung, wie sie zu Formel ($\varkappa$) führte, im allgemeinen nur zu einer Annäherung zwischen den Ergebnissen der Rechnung und der Wirklichkeit führen kann, und daß beide um so besser übereinstimmen müssen, je mehr die Chloridkonzentrationen zu beiden Seiten des Diaphragmas übereinstimmen, und je mehr die Stromdichte am Diaphragma die Diffusionsverluste an Alkali auf zu vernachlässigenden Beträgen hält. In jedem Falle aber gestattet die Formel ($\varkappa$) die Richtung anzugeben, in welcher eine Aenderung von dieser oder jener Arbeitsbedingung den Gang des Diaphragmenprozesses beeinflussen wird.

Formel ($\varkappa$) zeigt, daß Alkalihydrat in etwas höherer Konzentration nach dem Diaphragmenverfahren mit einigermaßen guter Stromausbeute nur in Gegenwart eines Ueberschusses an Chlorid gewonnen werden kann, und daß weder eine sehr hohe Alkalikonzentration noch eine weitgehende Ueberführung des Chlorids in Alkali möglich ist, soll die Stromausnutzung nicht gar zu klein werden. Man wird daher als Produkt der Elektrolyse stets eine in bezug auf Alkali nur verdünnte, noch ziemlich chloridreiche Lauge erhalten, welche durch Eindampfen auf auskristallisierendes Chlorid und konzentrierte Alkalilösung zu verarbeiten ist. Die Oekonomie des Verfahrens beruht also, wie schon oben erwähnt, nicht allein auf den Preisen der elektrischen Energie, sondern ebensosehr auch auf den Kosten der Verdampfung.

Bedenkt man nun, daß, um eine 5% Alkali enthaltende Lösung zu 50 prozentiger Lauge zu konzentrieren, etwa 900 ccm Wasser aus 1 l abzudampfen sind, bei 10prozentiger Lösung aber 800 ccm, während der Bedarf an elektrischer Energie für diese mehr als doppelt so groß als für jene ist, so folgt, daß wenn der Dampf nicht außerordentlich viel teurer ist als die elektrische Energie, es rationell ist, nur auf verdünnte Laugen hinzuarbeiten; doch ist da natürlich auch eine Grenze dadurch gesetzt, daß man die auf eine bestimmte Alkalimenge durch die Elektrolyse und die Verdampfer hindurchzuschleppende Salzmenge tunlichst klein machen muß.

Die Formel ($\varkappa$) besagt weiter, daß unter sonst gleichen Umständen Natronhydrat mit geringerer Stromausbeute als Kalihydrat beim Diaphragmenverfahren entsteht. Denn gibt man den Faktoren n' und a die den Natrium- bzw. Kaliumverbindungen entsprechenden Werte, wie sie die Uebersichten auf S. 85 und 108 liefern, so ergibt sich bei 18° für Natronlauge

$$A_{Na} = 1 - \frac{0{,}82}{1 + 0{,}501\,\frac{c_1}{c_2}},$$

für Kalilauge

$$A_K = 1 - \frac{0{,}74}{1 + 0{,}545\,\frac{c_1}{c_2}}.$$

Dies ist auch durch Versuche bestätigt, bei welchen unter sonst ganz gleichen Bedingungen etwa normale Kalilauge mit 73,3%, Natronlauge mit 70,5% Ausbeute gewonnen wurde.

Die Werte von n' sowohl wie von a sind nun von der Temperatur abhängig, und zwar (S. 87) so, daß mit steigender Temperatur alle Ionen sich in ihren Ueberführungszahlen nähern. n' geht also mit steigender Temperatur immer mehr an 0,5 heran, und auch die Werte von a werden sich einander nähern. Damit verschwindet einerseits immer mehr der Unterschied zwischen A_{Na} und A_K, andererseits wachsen überhaupt die Werte von A. Auch letzteres ist vom Versuch bestätigt[1]): Bei Benutzung alkalibeständiger Dia-

[1]) W. Jacob, Dissert. Dresden 1913, S. 36.

phragmen der Firma Villeroy & Boch in Dresden wurde eine 1,0-*n*-*NaOH* mit 2,0-*n*-*NaCl* im Kathodenraum, 5,4-*n*-*NaCl* im Anodenraum und der Stromdichte von 0,004 Amp./qcm am Diaphragma bei 18° mit 77%, bei 75° mit 94% Stromausbeute gewonnen; dort war zugleich die Spannung 3,1 Volt, hier 2,4 Volt. Man arbeitet also zweckmäßig bei höherer Temperatur, darf aber hierbei nicht vergessen, daß diese auch die Diffusionsverluste erhöht, daß also bei höherer Temperatur die Stromdichte am Diaphragma, oberhalb deren die Diffusionsverluste zurücktreten, größer wird. Das trifft auch zu: für die eben erwähnten Diaphragmen und Chloridkonzentrationen ist diese immerhin auch bei 75° sehr niedrig und liegt unter 0,004 Amp./qcm [1]).

Die für die Stromausbeute an Alkali maßgebenden Momente sind dies nun auch für die Badspannung beim Diaphragmenprozeß, also für die Energieausbeute, mit der das Alkali zu gewinnen ist. Ein großer Teil des Spannungsverbrauches kommt nämlich auf Ueberwindung des Diaphragmenwiderstandes; dieser ist um so größer, je niedriger die Temperatur ist, und ferner je größer die eine gegebene Diaphragmenfläche durchfließende Stromstärke ist, je höher die auf das Diaphragma bezogene Stromdichte ist. Diese Größe ist also hier von besonderer Bedeutung; die sonst so wichtige Stromdichte an den Elektroden beeinflußt hier die so einfachen kathodischen Vorgänge gar nicht, und für die anodischen Vorgänge ist ebenfalls die Vermeidung sehr hoher Stromdichten von Wichtigkeit, wenigstens dann, wenn die Anoden aus Kohle bestehen. Man wird in Ansehung aller dieser Umstände die Stromdichte am Diaphragma nicht zu hoch steigern, während auch andererseits die Rücksicht auf tunlichst gute Ausnutzung der Apparatur deren Belastung mit allzu kleinen Stromstärken verbietet; Stromdichten um 0,01 Amp./qcm am Diaphragma sind nach Versuchen im kleinen an PUKALLschen Tondiaphragmen auch bei hoher Temperatur für Strom- und Energieausbeute an Alkali die günstigsten, und auch die Technik bleibt an ihren Zementdiaphragmen unter 0,02 Amp./qcm. Auch eine möglichst weitgehende Steigerung der Chloridkonzentration wenigstens im Anodenraum ist für die Badspannung günstig, da sowohl für Chlorkalium- wie für Chlornatriumlösungen die spezifische Leitfähigkeit erst mit Eintritt der Sättigung ihren Höhepunkt erreicht.

δ) Die Stromausbeute an Chlor. Da die Alkaliverluste beim Diaphragmenprozeß durch Auswandern von *OH'* in den Anodenabteil bedingt sind, müssen auch die anodischen Vorgänge durch sie beeinflußt sein. Diese Beziehungen sind keine ganz einfachen, da sie auch von der Art des Anodenmaterials abhängen.

Es sei zunächst eine Anode aus glattem Platin angenommen. Die durch das Diaphragma in den Anodenraum einwandernden *OH'* treffen hier mit einem Ueberschuß von gelöstem Chlor zusammen und geben damit unterchlorige Säure: $Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl'$. Würde dieser Vorgang uneingeschränkt fortdauern, so müßte der Chlorverlust doppelt so groß sein wie der Alkaliverlust. Tatsächlich ist bei den gedachten Platinanoden diese Folgerung in den ersten Stadien der Elektrolyse annähernd erfüllt [2]).

Da die von wässerigen Chloridlösungen aufzunehmenden Konzentrationen an freiem Chlor nicht unbeträchtlich sind, wenigstens solange die Temperatur nicht allzu hoch steigt, und die in der Zeiteinheit aus dem Diaphragma in den Anodenraum übertretende *OH'*-Menge weit kleiner ist, als die gleichzeitig an der Anode freiwerdende Chlormenge, so wird, wenn für gute Durchmischung der Anodenlauge gesorgt ist, diese den zunächst aus den *OH'* entstehenden Hypo-

[1]) W. JACOB, Dissert. Dresden 1913, S. 36.

[2]) F. FOERSTER und F. JORRE, Z. anorg. Ch. 23, 196 u. ff. (1900); E. BRINER, Journ. Chim. Phys. 5, 398 (1907).

chloritsauerstoff immer nur als unterchlorige Säure enthalten. Ueberläßt man die Durchmischung der Anodenlösung aber, wie es gewöhnlich geschieht, der anodischen Gasentwicklung, so kann im Anodenraum nahe am Diaphragma Hypochlorit, ja sogar freies Alkali auftreten. Dann ist die Ausbeuteverminderung für das Chlor geringer, als wenn nur *HOCl* entsteht; zugleich aber ist im Anodenraum Gelegenheit zur sekundären Chloratbildung gegeben. Das ist auch insofern der Fall, als $HOCl + Cl'$, wie wir oben darlegten (S. 656), ein unbeständiges System bilden, das in Chloratsauerstoff und freies Chlor überzugehen strebt. Die Gesamtheit der hierzu führenden Vorgänge verläuft nur sehr langsam, so daß raschere sekundäre Chloratbildung nur auf die Lösungsschichten angewiesen ist, in denen *HOCl* und *ClO'* sich begegnen; sie kann also wohl nur in geringem Grade hier eintreten[1]). Dagegen bietet sich bei dauernder Anreicherung an *HOCl* Gelegenheit zu immer stärkerer anodischer Chloratbildung. Betrachtet man die Gleichungen der hierbei in Betracht kommenden Vorgänge:

$$12\,Cl' + 12\oplus \rightarrow 6\,Cl_2$$
$$6\,Cl_2 + 6\,OH' \rightleftarrows 6\,HOCl + 6\,Cl'$$
$$6\,HOCl \rightleftarrows 6\,ClO' + 6\,H^{\cdot}$$
$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightarrow 6\,H^{\cdot} + 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,O,$$

so erkennt man, daß dabei erhebliche Mengen von $H^{\cdot}$ entstehen; diese müßten nicht nur die Dissoziation der *HOCl* sehr zurückdrängen, sondern auch das Gleichgewicht $Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl'$ sehr zuungunsten der *HOCl* verschieben, so daß Chloratbildung und Sauerstoffentwicklung nur den sehr geringen Umfang beibehalten könnten, den sie von vornherein in stärkerer Chloridlösung besitzen, wenn nicht dauernd vom Kathodenraum her eindringende *OH'* die $H^{\cdot}$ neutralisierten:

$$12\,H^{\cdot} + 12\,OH' \rightarrow 12\,H_2O.$$

Nur dadurch und in dem Maße, wie dies geschieht, kann die anodische Chloratbildung und die sie begleitende Sauerstoffentwicklung an Umfang zunehmen. So gestalten sich in der Tat bei fortschreitender Alkalität des Kathodenraumes die Erscheinungen. Addiert man obige fünf Gleichungen, so ergibt sich

$$2\,Cl' + 18\,OH' + 18\oplus \rightarrow 2\,ClO_3' + 3\,O + 9\,H_2O;$$

d. h. die Gesamtheit der Vorgänge wirkt so, als würden 18 einwandernde *OH'* unmittelbar entladen: zum Teil, unter Zuziehung von Chlorionen, zu Chloratsauerstoff, zum Teil zu gasförmigem Sauerstoff. Die zur Entladung dieser 18 *OH'* erforderlichen $18\oplus$ gehen für die Bildung freien Chlors verloren. Soweit also anodische Chloratbildung eintritt, sind ebenso wie bei sekundärer Chloratbildung die Verluste an der Chlorausbeute denen an der Alkaliausbeute gleich; nur soweit unterchlorige Säure in der Anodenlösung bleibt, also der Chloratbildung entgeht, sind die Ausbeuteverluste an Chlor doppelt so groß als die an Alkali. In dem Maße, wie letztere anwachsen, wird der Unterschied gegenüber ersteren also immer kleiner werden. Auch dies haben die Beobachtungen bestätigt. Wenn nach Stromunterbrechung aus der Wechselwirkung der unterchlorigen Säure mit Chlorionen:

$$HOCl + Cl' \rightleftarrows OH' + Cl_2$$
$$HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O$$
$$2\,HOCl + ClO' \rightarrow ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$$
$$2\,HOCl + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' \rightleftarrows 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$$
$$6\,HOCl + Cl' \rightarrow ClO_3' + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$

[1]) B. Young, Dissert. Dresden 1911, S. 53.

allmählich Chlor und Chlorat entsteht, wird die von der Anodenlösung im Vergleich zum eingewanderten Alkali über das Verhältnis $1\,Cl_2 : 2\,OH$ hinaus zurückgehaltene Chlormenge wieder in Freiheit gesetzt[1]).

Bestehen die Anoden aus Kohle bzw. Graphit, so wird, wie oben (S. 683 u. ff.) dargetan, neben der anodischen Chlorentwicklung auch der am Platin gewöhnlich ganz zurücktretende Vorgang der Entladung der OH' des Wassers und die Entstehung der entsprechenden Menge freier Salzsäure leicht von vornherein beträchtlich. Die an der Anode dabei verbleibenden $H^{\cdot}$ würden freilich alsbald den Vorgang erschweren und seinen Umfang beschränken. Nur dadurch, daß vom Kathodenraume OH' eindringen, werden diese Hindernisse vermindert, und kann die Sauerstoffentwicklung immer stärker werden, in dem Maße, als der Zutritt der OH' lebhafter wird, im Kathodenraume die Alkalität anwächst. Da $2\,H^{\cdot}$ an der Anode entstehen, wenn $2\,OH'$ hier an Stelle von $2\,Cl'$ entladen werden, so würden, wenn alles durch das Diaphragma eintretende OH' gerade immer die ihm äquivalente Menge $H^{\cdot}$ vorfände, Chlor- und Alkaliausbeute einander gleich sein. Dann würde weder freie Salzsäure noch Hypochlorit oder Chlorat im Anodenraume verbleiben; das Ergebnis wäre kein anderes, als ob die in den Anodenraum eintretenden OH' immer sofort durch anodische Entladung wieder beseitigt würden. Würde mehr Salzsäure an der Anode entstehen, als den einwandernden OH' entspräche, so müßte $H^{\cdot}$ aus dem Anodenraum auswandern und würde im Kathodenraum Alkali neutralisieren und die Stromausbeute an diesem stärker vermindern, als es allein auf Grund der Wanderungsverhältnisse der Fall wäre. Da nun aber nicht alle entstehenden $H^{\cdot}$ immer wieder auswandern, sondern auch diese sich mit den Alkali-Kationen in den Transport des positiven Stromes durch das Diaphragma teilen werden, wobei sie allerdings wegen ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit einen verhältnismäßig sehr großen Teil des Stromes übernehmen müssen, wird sich in dem gedachten Falle im Anodenraum freie Salzsäure ansammeln, und die Alkaliverluste werden nicht so groß wie die Chlorverluste sein. Langen andererseits die $H^{\cdot}$ im Anodenraum nicht aus, die einwandernden OH' zu binden, so wird $HOCl$ und bald auch Chlorat im Anodenraume auftreten, und die Erscheinungen werden sich denen an Platinanoden um so mehr nähern, je weniger freie Salzsäure an der Kohle entsteht. Dann wird wiederum, ähnlich wie an Platinanoden, die Chlorausbeute in dem Maße, wie $HOCl$ im Anodenraume verbleibt, etwas hinter der Alkaliausbeute zurückbleiben. Die Chlorausbeute kann also gleich oder kleiner als die Alkaliausbeute, niemals aber größer sein als diese[2]).

---

[1]) Selbstverständlich ist bei allen diesen Betrachtungen auch die im Diaphragma verbleibende Alkalimenge in Betracht zu ziehen; vgl. hierzu auch die Betrachtungen S. 90 u. 91. Arbeitet man so, daß man zunächst mit einem frischen Diaphragma eine gewisse Alkalität im Kathodenraum erzeugt, und alsdann dieses Diaphragma ohne weiteres wieder benutzt, um die gleiche Alkalität zu erzielen, so ist jetzt der im Diaphragma verbleibende Alkalibetrag für das Versuchsergebnis ausgeschaltet; solche Arbeitsweise entspricht auch der technischen Betriebsart. Sie wirkt im Sinne einer Ausgleichung der während der Elektrolyse im Kathodenraum eintretenden Konzentrationssteigerung des Alkalis.

[2]) Etwas anderes ist es natürlich, wenn man dem Anodenraume dauernd von außen etwas Salzsäure zuführt. Dann wird deren anodische Entstehung, bei der ja Kohle zerstört und das entweichende Chlor verunreinigt wird, beeinträchtigt oder gehemmt, indem die $H^{\cdot}$ keinerlei nennenswerte ClO'-Konzentration im Elektrolyten oder an der Anode gestatten, und die OH'-Entladung vermindern. Auf diese Weise könnte man z. B. an Platinanoden theoretische Ausbeute an Chlor erzielen, wenn man dauernd so viel Salzsäure in den Anodenraum treten ließe, daß sie die durch das Diaphragma einwandernden OH' gerade neutralisiert. Diese Salzsäure aber würde man am besten gewinnen aus einem Teil des von der Kathode entweichenden Wasserstoffs und einem Teil des Chlors. Damit würde der Ausbeutegewinn wieder hinfällig. An Kohlen könnte dagegen die größere Reinheit des Chlors und die bessere Schonung der Anoden eine solche Arbeitsweise empfehlen; freilich erscheint angesichts der oben über das Verhalten von Salzsäure an Kohlenanoden angegebenen Erfahrungen zumal in der Wärme eine erhebliche Wirksamkeit eines kleinen Salzsäurezusatzes nur an sehr guten Kohlen möglich. Wo die Technik Acheson-Graphit-

Für die einfachsten Verhältnisse, wenn weder Salzsäure noch Chlorsauerstoffverbindungen im Anodenraume sich anreichern, kann man aus der Analyse des Chlors unter Berücksichtigung der Formel auf S. 712 die jeweilige Stromausbeute annähernd finden. Sobald aber merkliche Stromanteile Chlorsauerstoffverbindungen liefern, ist eine solche Schlußweise unstatthaft, da dann die in einer gegebenen Zeit entwickelte Gasmenge nicht mehr genau der gleichzeitig eingetretenen Strommenge entspricht, auf ihre Verteilung zwischen die einzelnen Vorgänge also aus dem Mengenverhältnis von deren Produkten im Gase nicht geschlossen werden kann.

Die Bedingungen, welche eine mehr oder weniger starke Salzsäurebildung und demgemäß ein mehr oder weniger starkes Zurücktreten der Chlorsauerstoffverbindungen an Kohlenanoden veranlassen, haben nun mit dem Verlauf der kathodischen Vorgänge gar nichts zu tun. Wir sahen oben, daß in erster Linie die Natur der Kohlen, dann aber auch Stromdichte, Temperatur und Chloridkonzentration die anodische Salzsäurebildung bestimmen.

Von den Momenten, welche nach den früheren Erörterungen für Alkaliausbeute und Badspannung beim Diaphragmenprozeß günstig sind, befördert die gesteigerte Elektrolyttemperatur und im allgemeinen auch erhöhte Stromdichte die OH'-Entladung, während hohe Chloridkonzentration ihr entgegenwirkt. Bei guten, feinporigen Kohlen und den mit Rücksicht auf den Spannungsverbrauch beschränkten Stromdichten wird erfahrungsgemäß die OH'-Entladung nicht höher, als der OH'-Einwanderung entspricht; an sehr schlechten Kohlen dagegen ist eine Ansäuerung des Anodenraumes beobachtet worden. Bei den heutigen besseren Kohlen kann dagegen die anodische OH'-Entladung leicht so niedrig bleiben, daß Chlorsauerstoffverbindungen im Anodenraum bestehen bleiben; bei höherer Temperatur freilich wird dies, an der gleichen Art von Kohlenanoden, auch in starker Chloridlösung in immer geringerem Maße möglich.

Eine tunliche Beschränkung der anodischen Entwicklung von Sauerstoff an Kohlenanoden ist deshalb von Wichtigkeit, weil dieser hierbei, wie wir wissen, mehr oder weniger weitgehend zur Zerstörung der Kohlen verbraucht wird und Kohlendioxyd in das Chlor übertreten läßt.

Wäre z. B. im Kathodenraume die Alkalikonzentration so weit gestiegen, daß die augenblickliche Stromausbeute 60 % betrüge, so würde gleichzeitig das entweichende Gas 25 % CO_2 und 75 % Cl_2 enthalten, vorausgesetzt, daß keine Chlorsauerstoffverbindungen entständen, und daß der Sauerstoff die Anodenkohlen glatt zu Kohlendioxyd oxydierte. Einem so hohen Kohlendioxydgehalt, der höchstens am Ende einer Elektrolyse auftreten würde, ständen natürlich im Anfange derselben weit kleinere Mengen dieses Gases gegenüber, so daß der mittlere Kohlendioxydgehalt des ganzen bei einer Elektrolyse auftretenden Chlors weit niedriger wäre: einer Gesamtstromausbeute von z. B. 85 % entspräche unter den genannten Voraussetzungen ein mittlerer Gehalt von 8 % CO_2. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt freilich der CO_2-Gehalt des Gases sehr beträchtlich hinter den in solcher Weise berechneten Werten zurück, weil beide Voraussetzungen dieser Berechnung dann nur in beschränktem Maße zutreffen. Bei höherer Temperatur aber tritt nicht nur die Bildung von Chlorsauerstoffverbindungen zurück, sondern scheint auch die Oxydation der Kohle vollständiger bis zu CO_2 zu führen, so daß dann die tatsächlich auftretenden CO_2-Gehalte den berechneten näher kommen. Systematische Untersuchungen hierüber liegen aber noch nicht vor.

Das im Anodengase vorhandene Kohlendioxyd erschwert oder verhindert, je nach seiner Menge, die Erzeugung hochprozentigen Chlorkalks oder die Ver-

---

elektroden benutzt, wird tatsächlich ein Salzsäurezusatz mehrfach angewandt, sei es unmittelbar, sei es mittelbar dadurch, daß man die Elektroden mit Pech tränkt, dessen Chlorierung immer ein klein wenig Salzsäure liefert. Vgl. D. R. P. 116411 (1899) der Gesellschaft VOLTA.

flüssigung des Chlors. Andererseits entsteht es auf Kosten von Anodenkohlen, bedingt also, je reichlicher es auftritt, um so häufiger, deren mit Betriebsstörungen verbundenen Ersatz. Selbst wenn es ökonomisch noch zulässig wäre, höhere Alkalikonzentrationen mit verminderter Stromausbeute zu erreichen, so wird man dies doch im Hinblick auf die Reinheit des Chlors und die Schonung der Anodenkohlen unterlassen und derentwegen im Kathodenraum das Alkali nur so weit konzentrieren, daß die dabei eintretenden Stromverluste keine zu hohen CO_2-Gehalte im Chlor bedingen.

Die Benutzung von Kohlenanoden bietet somit für die Chloralkalielektrolyse erhebliche Bedenken, sobald deren Ausführungsart es verhindert, daß an der Anode eine $H^{\cdot}$-Konzentration verbleibt, welche hier ein stärkeres Freiwerden von Sauerstoff ausschließt. Beim Diaphragmenverfahren ist dies zumal bei höherer Temperatur der Fall. Deshalb ist die Firma Griesheim-Elektron bemüht gewesen, die Anodenkohlen durch ein gleich billiges, stromleitendes und unangreifbares Material zu ersetzen. In Elektroden, welche aus geschmolzenem Eisenoxyduloxyd gegossen sind (S. 448), hat man ein solches gefunden, welches sich gut bewährt und in vielen Betrieben des Griesheimer Verfahrens die Kohlen verdrängt hat. Freilich läßt der Leitungswiderstand dieser Oxydelektroden noch zu wünschen übrig, so daß auch bei Benutzung der früher beschriebenen Röhrenelektroden der Badwiderstand einige Zehntelvolt höher liegt als unter sonst gleichen Umständen an Kohlenanoden[1]). Dafür aber hat man jetzt sehr haltbare Elektroden[2]), an denen sich außer Chlor nur noch Sauerstoff entwickelt. Man sollte erwarten, daß dessen Menge und die der gleichzeitig im Anodenraum auftretenden Chlorsauerstoffverbindungen die gleiche wäre, wie unter gegebenen Bedingungen an einer Platinanode. Das ist aber nicht der Fall, sondern die Sauerstoffentwicklung ist weit stärker, die Bildung von Chlorat erheblich geringer als am Platin. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß das Eisenoxyduloxyd den Vorgang $2\,ClO' \rightarrow O_2 + 2\,Cl'$ stark katalytisch beschleunigt und dadurch die zur anodischen Chloratbildung verfügbare Konzentration der ClO' herabsetzt. Das geschieht in solchem Maße, daß bei gewöhnlicher Temperatur an Eisenoxyduloxydanoden noch beträchtlich weniger Chlorat als an Kohlenanoden entsteht[3]). Bei höherer Temperatur aber kehren sich die Verhältnisse um, infolge des dann an der Kohle starken Hervortretens der OH'-Entladung. Jetzt wird an Eisenoxyduloxydanoden der Teil der Stromarbeit, der an Kohlen größtenteils zu deren Zerstörung und zur schädlichen Verunreinigung des Chlors dient, in weit erheblicherem Maße als dort zur Erzeugung von Chlorat nützlich verwendet, während der hierzu nicht benutzte Teil des Stromes nur Sauerstoff als unschädliche Verunreinigung in das Chlor überführt[4]). Der Einfluß, den verschiedene Anodenarten auf die Zusammensetzung der entweichenden Gase ausüben, zeigt folgende Zusammenstellung, deren Werte erhalten wurden, als eine 2-n-$NaCl$-Lösung im Kathodenraume und eine auf 5-n gehaltene $NaCl$-Lösung im Anodenraume bei 15° elektrolysiert wurde, bis die Alkalität im Kathodenraume 1,25-n erreichte; $D_A = 0{,}02$ Amp./qcm.

---

[1]) Nach J. Billiter, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie, Bd. II, S. 140, wird an Eisenoxyduloxyd bei 70° und 0,01 Amp./qcm eine um 0,4 Volt höhere Spannung als an Graphit gebraucht, während B. Young, Dissert. Dresden 1911, S. 48, bei 0,06 Amp./qcm und 11° den Unterschied zu 0,5 bis 0,2 Volt fand.

[2]) Ein ganz geringer Angriff der Elektrode durch das Chlor findet freilich statt, auch kann eine frische Elektrode infolge eines Gehaltes an C kleine Mengen CO_2 geben.

[3]) B. Young, Dissert. Dresden 1911, S. 36—54. Vgl. auch E. Renschler, Dissert. Stuttgart 1911, S. 31—33.

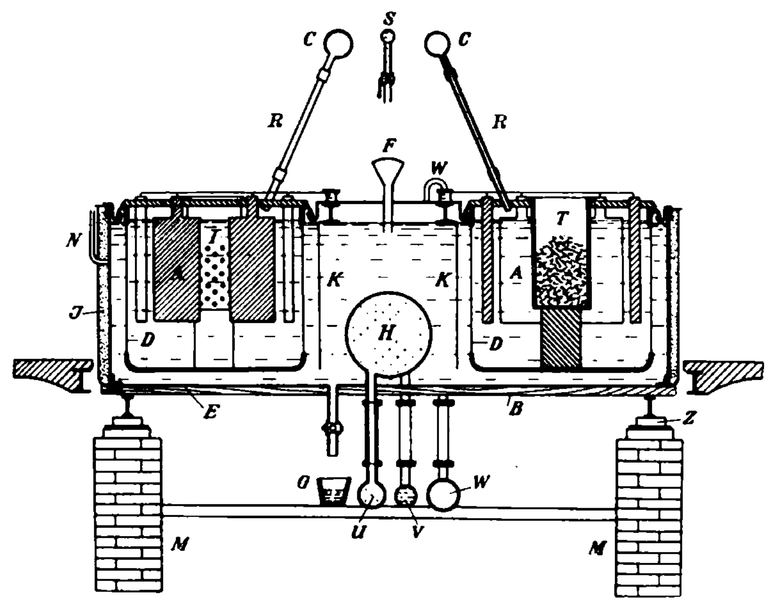
[4]) B. Lepsius, Ber. d. D. Chem. Ges. 42, 2899 (1909).

Das Anodengas enthielt	Anodenmaterial			
	Glattes Platin	Eisenoxyduloxyd	Graphit, vielfach gebraucht	Amorphe Kohle, ungebraucht
% O_2	9,4	17,0	7,8	6,4
% CO_2	—	Spur	2,0	6,6

An aktivem Sauerstoff entstanden dabei bis zum Schluß der Versuche folgende Mengen:

Anodenmaterial	Endkonzentration der $NaOH$	g Chloratsauerstoff	g Hypochloritsauerstoff	% der Stromarbeit zur Bildung aktiven Sauerstoffs
Platin	1,39-*n*	3,01	0,90	22
Eisenoxyduloxyd	1,51-*n*	1,94	0,68	14

ε) Die Betriebsweise der Elektrolyse beim Griesheimer Verfahren. Die Außenwände der Bäder werden durch rechteckige, eiserne Kästen gebildet, die mit der kathodischen Stromzuleitung verbunden und sorgfältig isoliert aufgestellt sind. In ihnen sind eine Reihe rechteckiger, mit Zementdiaphragmen umkleideter Anodenzellen angebracht, deren Anoden für das gleiche Bad in Parallelschaltung an die anodische Stromleitung angeschlossen sind. Damit

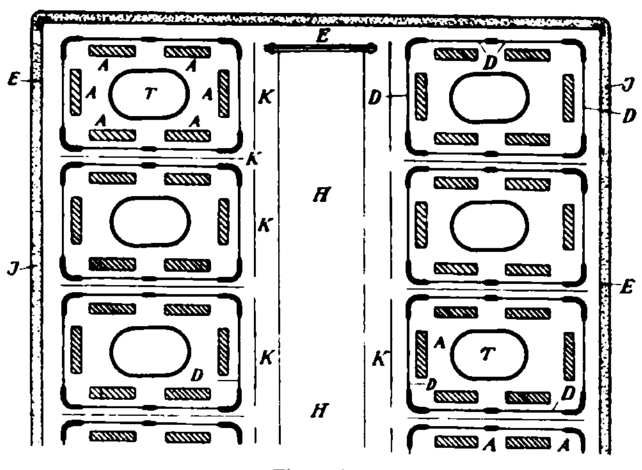


Figur 149.

jede dieser Zellen von allen Seiten vom Strome getroffen wird, sind immer zwischen je zweien von ihnen Eisenbleche angeordnet, die mit der Außenwand der Zelle, also der Kathode, in Verbindung stehen; das ist wichtig, weil ein von der Kathode abgewandter Teil einer Anodenzelle Diffusionsverluste geben würde, ohne daß ihnen ein genügender Betrag an elektrolytisch gewonnenem Alkali gegenüberstände.

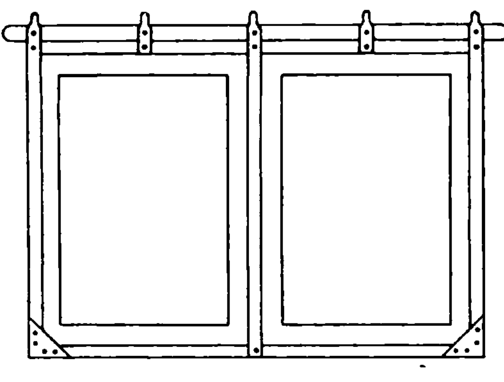
Die Gesamtanordnung eines solchen Bades zeigt Fig. 149, welche einen

Horizontalquerschnitt darstellt, während Figur 150 die Aufsicht auf eine Hälfte eines Bades gibt[1]). Zwischen der eisernen, von einer als Wärmeschutz dienenden Kieselgurschicht *J* umgebenen Badewand *E* und den mit ihr leitend verbundenen eisernen Zwischenwänden *K* zeigt die Abbildung 150 links und rechts je 6 Anodenzellen, im mittleren Zwischenraume das Heizrohr *H*.



Figur 150.

Die Anodenkästen werden folgendermaßen hergestellt: Man bereitet nach dem Breuerschen Verfahren (S. 721) aus Portlandzement etwa 2 cm dicke rechteckige Platten, wobei man aber den Zement statt mit Wasser mit starker, etwas salzsaurer Kochsalzlösung anrührt, ihm auch etwas feingemahlenes Kochsalz zusetzt. Wenn der Zement in dieser Mischung abbindet, kristallisiert das Kochsalz durch die ganze Masse aus und hinterläßt, wenn die Platte mit wässeriger Lösung in Berührung kommt, ein sehr feinporiges Zementdiaphragma. Derartige Platten werden in einen Gestellrahmen eingesetzt, in welchem Winkeleisen die Ecken und Kanten der zu bauenden Anodenzelle bilden, während Verbindungsstücke die Längsseiten durchsetzen und den einzelnen Seiten ein fensterrahmenartiges Aussehen geben; in die hierbei entstehenden „Fensteröffnungen" werden die Diaphragmenplatten eingesetzt.



Figur 151.

Um das Eisen vor dem Angriffe des Chlors zu schützen, wird es mit dichtem Zement umkleidet, und mit solchem werden auch die Platten befestigt und eingedichtet. Fig. 151[2]) zeigt diese Anordnung; die mittleren Rechtecke bezeichnen die als Diaphragmen wirkenden Teile der Zementwand. Die so hergestellte Zelle erhält einen ebenfalls aus dichtem, reinem Zemente hergestellten Deckel, dessen Zement beim Abbinden entweder, wie es der Figur 150 entspricht, die Schäfte von sechs plattenförmigen Kohlenanoden oder eine größere Zahl von Eisenoxyduloxydanoden und ferner das Chlorableitungsrohr und den aus glasiertem und durchlochtem Steinzeug bestehenden, in der Mitte angeordneten Salztopf *T* dicht umschließt; letzterer dient dazu, festes Salz aufzunehmen und die Anodenlauge gesättigt zu halten. Mit einem Teerasphaltkitt wird der Deckel auf der Zelle befestigt, und diese nun mit seitlichen Ansätzen ihrer Eisenteile auf dem oberen Rande der eisernen Badwände bzw. des den Mittelraum abdeckenden Eisendeckels befestigt, was zulässig ist, da ja die Eisenteile des Anodengestelles und die anodischen Stromzuführungen durch den

[1]) J. Nussbaum bei P. Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Braunschweig 1916 bei Fr. Vieweg & Sohn, Bd. II, S. 181.

[2]) Nach J. Billiter, Alkalichloridelektrolyse mit starren Kathoden, W. Knapp, Halle 1912, II. Teil; S. 15.

Zementüberzug von den Anoden isoliert sind. Fig. 149 zeigt in zwei verschiedenen Querschnitten die Anodenkästen *D* mit den schräg nach oben führenden Chlorableitungsrohren *R*, die in die über den Bädern hinlaufende, aus Bleirohr bestehende Sammelleitung *C* münden.

Die Bäder sind etwas in den Fußboden des Bäderraumes versenkt, von diesem durch einen schmalen Schlitz getrennt und ruhen auf Pfeilern, die in dem unter dem Bäderraume liegenden Keller aufgemauert sind. Zur Isolation stehen sie auf den Glasziegeln *Z* (Fig. 149); diese sind mit T-Eisen überbrückt und tragen einen Bretterboden *B*, auf dem die Bäder ruhen. Der Wasserstoff wird durch das Knierohr *W* in die unter den Bädern liegende Sammelleitung geführt; hier liegen auch die zur Abführung der mit Alkali beladenen, aus einem Hahn abfließenden Kathodenlauge bestimmte Rinne *G*, sowie Zu- und Ableitungsrohr *U* und *V* für den in das Heizrohr zu sendenden Dampf. Alle diese Rohrleitungen müssen zwecks Isolation in den zum Bade führenden Anschlüssen eine Strecke weit aus dicht gebrannten, glasierten Steinzeugrohren hergestellt sein. Besonders lang müssen diese, die ganze Länge von *R* einnehmend, für die Chlorableitung sein, damit das Chlor in ihnen durch die Luftkühlung tunlichst weitgehend vom mitgeführten Wasserdampf befreit wird, und nicht Teile von diesem in solchem Maße sich in der Bleisammelleitung niederschlagen, daß hier das Blei erheblich angegriffen und die nach *R* zurückfließende Salzlösung eine leitende Verbindung und damit Erdschluß herstellt und außerdem das Bad mit Blei verunreinigt. Für den Zufluß frischer Kathodenlösung dient die Sammelleitung *S* und der Fülltrichter *F*, durch den auch während des Betriebes Wasser der Kathodenlösung zugeführt wird, wenn man am Niveaurohr *N* ein zu starkes Sinken des Flüssigkeitsspiegels infolge der Wasserverdampfung wahrnimmt. Da auch bei Ausschalten eines Bades, bei Entleerung und Neufüllung, der Stromanschluß seines Eisenmantels bestehen bleibt, muß auch Ab- und Zufluß isoliert bleiben; dafür dürfte der Abstand von Zulauföffnung und Auffangstelle wichtig sein, durch deren richtige Bemessung der Flüssigkeitsstrahl zum Zerreißen in Tropfen veranlaßt werden kann. Endlich ist für die ganze Anordnung von großer Wichtigkeit, daß alle Strom-, Gas- und Flüssigkeitsleitungen, die über den Bädern liegen, so angebracht sind, daß sie das Herausheben etwa schadhaft gewordener Anodenkästen nicht hindern. Deshalb ist hier, wie übrigens auch bei anderen Apparaturen der Chloralkalielektrolyse, ein Teil dieser Leitungen unter den Bädern angeordnet.

Eine Reihe solcher Bäder, gewöhnlich 30, werden hintereinander geschaltet, und jede solcher Reihen von einer besonderen Dynamomaschine gespeist. Das einzelne Bad hat solche Abmessungen, daß es — bei einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm an den plattenförmigen Kohlenanoden und einer etwas geringeren am Diaphragma — mit 2500 bis 3000 Ampere belastet wird.

Der Betrieb geschieht in der Weise, daß eine 2,7-normale Chloridlösung in den Kathodenraum geführt und hier elektrolysiert wird, bis sie durch freies Alkali mindestens 1,1- bis 1,2-normal geworden ist; unter Ausschaltung des betreffenden Bades wird die Lösung dann abgelassen und durch neue ersetzt; man richtet es so ein, daß jeweils immer nur je 1 Bad einer Reihe zu entleeren und neu zu füllen ist, normal also 28 Bäder der gleichen Reihe im Betrieb sind. Im Anodenraum hält man durch öfteres Nachtragen von Salz in den Salztopf und Umrühren von dessen Inhalt die Lösung auf nahezu ihrem Sättigungsgrade. Da 100 g Wasser

$$\begin{array}{ll} \text{bei } 100^0 & 40{,}1 \text{ g } NaCl = 6{,}8 \text{ Mol, bzw. } 56{,}6 \text{ g } KCl = 7{,}6 \text{ Mol} \\ \text{und bei } 20^0 & 36{,}3 \text{ g } NaCl = 6{,}2 \text{ Mol, bzw. } 43{,}7 \text{ g } KCl = 4{,}7 \text{ Mol} \end{array}$$

lösen, kommen bei etwa 80⁰ in beiden Fällen in bezug auf Chloridchlor annähernd gleichkonzentrierte Lösungen im Anodenraum zur Elektrolyse. Die Stromausbeute beträgt dann etwa 80 % und die Badspannung bei Benutzung von Kohlenanoden

3,5 bis 3,8 Volt für die oben genannte Stromdichte, so daß dann eine Bäderreihe 110 Volt braucht; bei Eisenoxyduloxydanoden liegt die Badspannung, wie schon bemerkt, um etwa 0,4 Volt höher.

Die Kohlenanoden werden mit Holzteer getränkt und dann durch eine Vorbehandlung mit Chlor vorbereitet; so hergerichtet, halten sie über 1 Jahr; schließlich werden sie durch den Angriff des anodischen Sauerstoffs so verkleinert, daß die Badspannung immer schneller ansteigt, und sie erneuert werden müssen. Das an ihnen entweichende Chlor enthält gewöhnlich 8 bis 10% CO_2, von dem man es dadurch größtenteils befreien kann, daß man es über Chlorkalkabfälle leitet; diese nehmen dabei CO_2 auf und können auch Chlor abgeben; doch wird dieses Verfahren technisch nicht benutzt, da die durch den genannten CO_2-Gehalt veranlaßten Störungen bei der Chlorkalkbereitung und bei der Verflüssigung nicht erheblich sind. Bei Benutzung von Eisenoxyduloxydanoden dagegen erhält man ein fast nur mit Sauerstoff verunreinigtes Chlor; namentlich für die Herstellung von Chlorkalk hat es Vorzüge, während es für die Chlorierung organischer Verbindungen weniger geeignet ist, da deren Dämpfe mit dem Sauerstoff explosive Gemische geben können. Hier ist gerade das CO_2-haltige Chlor, ja auch das bei der Verflüssigung übrig bleibende Gemisch von Chlor und viel CO_2 besonders geeignet.

Die chloridhaltige Kathodenlauge, welche in bezug auf Chlorid etwa 2-normal die Bäder verläßt, wird eingedampft; das dabei sich abscheidende, abgenutschte und gewaschene Salz dient teils zum Eintragen in die Salztöpfe, teils, und unter Zugabe der dem Salzverbrauch entsprechenden Menge an frischem, gereinigtem Salz, zur Herstellung neuer Kathodenlösung.

3. *Diaphragmenverfahren mit strömendem Elektrolyten*[1].

α) Verfahren mit senkrecht gestelltem Diaphragma. Da die Stromverluste bei Diaphragmenverfahren durch das Uebertreten von OH' aus dem Kathoden- in den Anodenraum bedingt sind, so kann man sie vermindern, wenn man das Vordringen der OH' im Diaphragma durch eine diesem entgegengerichtete Flüssigkeitsbewegung hemmt, wenn man den Elektrolyten vom Anoden- in den Kathodenraum übertreten läßt[2]. Die dickwandigen Zementdiaphragmen des Griesheimer Verfahrens würden einer solchen Strömung viel zu großen Widerstand entgegensetzen; um sie zu ermöglichen, müssen dünnwandige Diaphragmen angewandt werden. Für ihre Herstellung dient allgemein der Asbest; aus ihm kann man Tücher weben oder Platten pressen. Die große, bis auf 2 Jahre sich erstreckende Haltbarkeit der Zementdiaphragmen ist hier aber nicht zu erreichen, und man muß die erhöhte Stromausbeute und die größere Reinheit des Chlors durch häufigere, gewöhnlich nach wenigen Monaten sich wiederholende Erneuerungen der Diaphragmen und die dadurch bedingten Betriebsstörungen erkaufen.

Ein schon frühzeitig entwickeltes Verfahren dieser Art ist das von Hargreaves und Bird[3], welches in England, Norwegen, Nordamerika, Oesterreich in bedeutendem Umfange betrieben wird.

Die Zelle [Fig. 152[4]] hat die Form einer schmalen Tasche, welche zum größten Teil vom Anodenraum A eingenommen wird. Dessen Längsseiten werden durch nur 3 mm starke Asbestplatten gebildet, welche eine Imprägnierung mit Silikaten er-

---

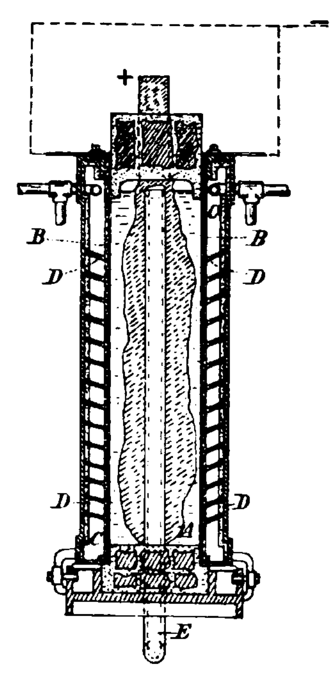
[1]) Vgl. auch J. Nussbaum bei P. Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Braunschweig 1916 bei Fr. Vieweg, Bd. II, S. 197—235.

[2]) Laboratoriumsversuche über die Alkalichloridelektrolyse, bei der der Elektrolyt ein senkrechtes Diaphragma durchströmt, s. bei W. Rafn, Dissert., Darmstadt 1912.

[3]) D. R. P. 113055 (1899), 114193 (1899); Elektrochem. u. Metallurg. Ind. 6, 227 (1908).

[4]) Die in der aus älteren Angaben stammenden Figur gezeichnete unregelmäßig gestaltete Kohlenanode hat natürlich längst den prismatischen Kohlen- oder Graphitanoden Platz gemacht.

fahren haben. Sie schmiegen sich dicht an außen sie bedeckende Kupferdrahtnetze *B*, welche die Kathoden bilden, und welche durch die an den Längsseiten des sehr schmalen Kathodenraumes *C* angebrachten Versteifungen *D* am Diaphragma festgehalten werden. Die zu elektrolysierende Chlornatriumlösung tritt allein in den Anodenraum, und zwar von unten, durch ein in der Figur nicht angegebenes Rohr, und fließt aus diesem durch das bis an den Flüssigkeitsspiegel reichende Rohr *E* ab. Zugleich aber sickert Lösung durch das Diaphragma zur Kathode, wodurch die leitende Verbindung zu dieser hergestellt ist. An der Kathode erlangt die sie benetzende Chloridlösung wegen ihres sehr kleinen Volumens alsbald eine recht hohe OH'-Konzentration, und die Rückwanderung der OH' wäre eine sehr bedeutende, wenn die Alkalilösung nicht immer sehr bald wieder außer leitender Verbindung mit der Kathode käme. Dazu soll sie durch die nachfließende Anodenlauge immer wieder abgespült werden. Der hydrostatische Druck, unter dem dieses Nachfließen geschieht, ist aber in den oberen Teilen der Zelle weit geringer als in den unteren; erfüllt er auch hier seinen Zweck, so bliebe doch in den oberen Teilen die Lauge zu lange haften, und gäbe hier zu sehr bedeutenden Ausbeuteverlusten Anlaß. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wird in den Kathodenraum Dampf und Kohlensäure eingeleitet. Indem ersterer, während er die Apparatur auf etwa 85° hält, sich zum Teil niederschlägt, hilft er mit, die Kathode abzuspülen, während letztere die OH' beseitigt und durch die langsamer wandernden CO_3'' ersetzt; man arbeitet also im Kathodenraume nicht auf Aetzalkali, sondern auf Alkalikarbonat. Man erhält mit 92% Stromausbeute eine 15% Na_2CO_3 enthaltende Kathodenlauge und ein Chlor von 97 bis 98% Reinheit mit einer Badspannung von etwa 4,2 Volt bei einer Stromdichte von 0,028 Amp./qcm. Die Arbeitsweise erscheint insofern unrationell, als die Energieersparnis bei der Elektrolyse nur erreicht wird auf Kosten des Energieverlustes beim Uebergange von Aetzkali in Karbonat. Sie erfährt aber ihre Rechtfertigung, wenn sie in erster Linie zur Gewinnung von Chlor bzw. Chlorkalk dient, wenn z. B. große Zellstoffabriken, wie es der Fall ist, sie benutzen, um ihren Chlorbedarf selbst herzustellen. Da solche oft fern von Stellen liegen, an denen Aetznatron von der Industrie gebraucht wird, während für Soda der Vertrieb ein sehr viel leichterer ist, empfiehlt sich unter solchen Umständen deren Herstellung, zumal die Gewinnung fester Soda durch Kristallisation aus den Kathodenlösungen eine weit einfachere Apparatur erfordert als das Eindampfen und Kalzinieren des Aetznatrons.



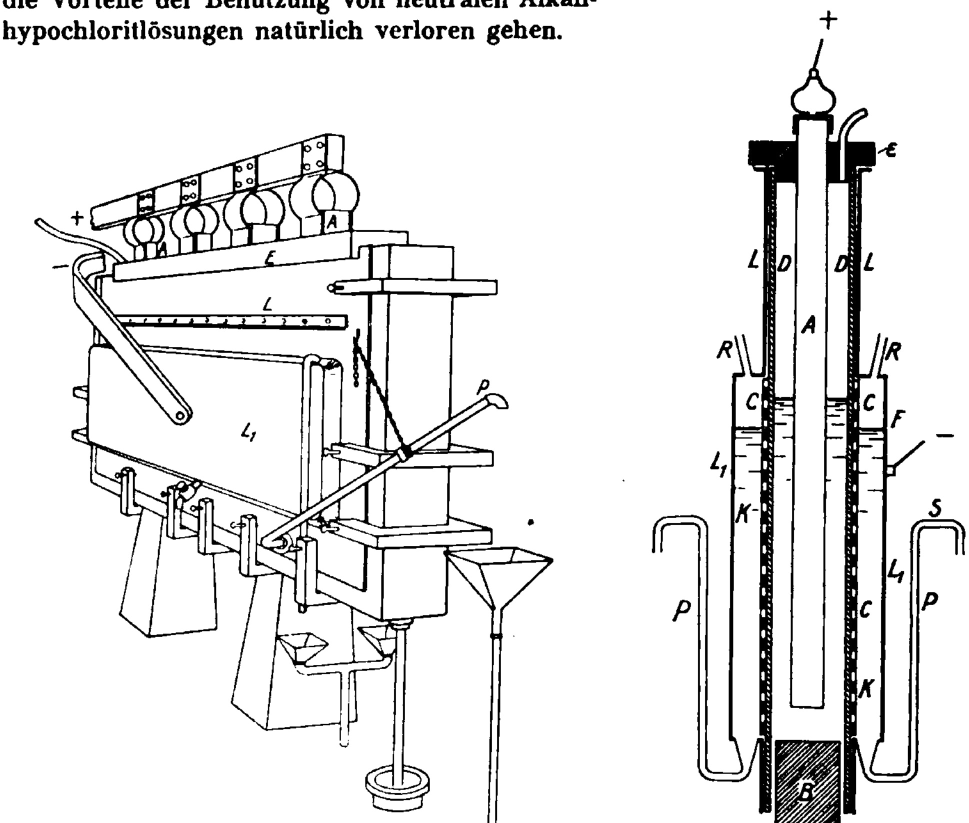
Figur 152.

Apparate von der Art der HARGREAVES und BIRD schen sind in Nordamerika in mannigfacher Art in Betrieb. Anfangs dienten sie nur großen Zellstoffabriken und wurden so betrieben, daß dauernd Wasser in den Kathodenraum strömte und die durch das Asbestdiaphragma dringende Lösung mit dem von ihr angenommenen Alkaligehalt in Flußläufe fortführte[1]). Eine vorherige Reinigung der hierbei benutzten natürlichen Salzsolen von Kalk und Magnesia ist nicht nötig; im Gegenteil sind diese Stoffe wichtig, um wenigstens einen Teil des fortgelassenen Alkalis niederzuschlagen.

Bei solcher Betriebsweise dient die Alkalichloridelektrolyse nur zur Ge-

[1]) Vgl. F. HABER, Z. Elektroch. **9**, 366 (1903).

winnung von Chlor, und man erkennt, daß die dabei innegehaltenen Bedingungen für die Stromausbeute an Chlor, seine Reinheit und die Schonung der Anoden günstige sind. Das aus den Zellen entweichende Chlor wird unmittelbar in Bleichlauge verwandelt, indem man es in Tontürme einführt und ihm Kalkmilch entgegenrieseln läßt. Gegenüber der diaphragmenlosen elektrolytischen Herstellung von Bleichlauge in ihrer heutigen Ausgestaltung bietet diese Arbeitsweise insofern Vorteile, als sie ohne Platin arbeitet und die für die Zellulosebleiche erforderlichen Hypochloritgehalte mit besserer Ausbeute in bezug auf Salz und Stromausnutzung als nach jenen Verfahren zu gewinnen gestattet, während die Vorteile der Benutzung von neutralen Alkalihypochloritlösungen natürlich verloren gehen.



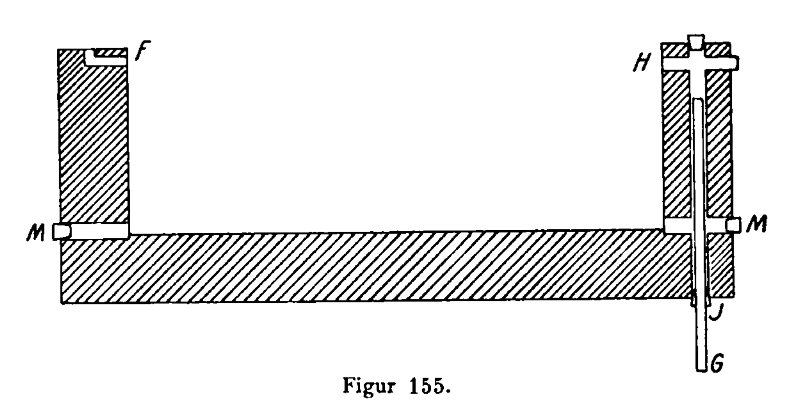
Figur 153. Figur 154.

Bald ist man aber auch in Amerika zur Ausnützung des Alkalis übergegangen, sei es zur Gewinnung von Soda nach Hargreaves und Bird, sei es zu der von Aetznatron bei der dort ausschließlich betriebenen Elektrolyse von Natriumchloridlösungen. Die Zelle von Mc. Donald [1]) war in letzterer Richtung eine noch ziemlich unvollkommene Lösung der Aufgabe. Diese ist in weit besserem, sehr beachtenswertem Grade in der Townsend-Zelle erreicht [2]). Sie ist in vieler Beziehung der von Hargreaves und Bird ähnlich. Gleich dieser hat sie die Gestalt eines auf der Schmalseite stehenden, flachen Rechteckes. Ein starker Zementkörper von der Form eines ⊔ bestimmt im wesentlichen ihre Gestalt; die Figuren 153 bis 155 zeigen sie. Von ihnen gibt 153 die Außenansicht, 154 einen schematischen Querschnitt und 155 einen Schnitt durch den Zementkörper

[1]) Vgl. L. L. Rostosky, Z. Elektroch. 11, 21 u. 22 (1905); auch 1. Aufl. dieses Buches, S. 408.

[2]) Electrochem. and Metallurg. Ind. 5, 209, 301 (1907); Metallurg. and Chem. Ingin. 8, 354 (1910); L. H. Baekeland, Am. Pat. 855 221 (1907).

wieder. Der vom Zementrahmen umgebene Raum ist wieder nur der Anodenraum; den Durchschnitt seines Unterteils bezeichnet *B* in Fig. 154. Auf den Breitseiten erhält er in deren unterer Hälfte durch die Diaphragmen *D* seinen Abschluß; an sie werden von außen durchlochte Eisenbleche *C* angepreßt. Diese werden gehalten durch die nicht durchlochten Eisenbleche L_1 *L*, welche in ihrem unteren Teil L_1 nach außen etwas vorgebogen sind, so daß sie zwischen sich und den durchlochten Eisenblechen den schmalen, die Kathoden außen umgebenden Raum *K* lassen. Die oberen Teile dieser Bleche dienen zum Abschluß der oberen Hälfte der Seitenwände der Zelle; sie können hier bis zum Zellendeckel *E* die Wand des Anodenraumes bilden, der hier nur Chlorgas enthält, und sind dann auf ihrer Innenseite mit einem Schutzanstrich gegen dessen Angriff versehen. In den Anodenraum tauchen die aus Acheson-Graphitplatten bestehenden Anoden; er wird dauernd von der Anodenlösung durchflossen, die (Fig. 155) durch eine im Zementrahmen vorhandene Oeffnung *F* ein- und durch das Ueberlaufrohr *G* austritt, während bei *H* das Chlor die Zelle verläßt, und die Oeffnungen *M* zum Reinigen der Zelle dienen. Das Glasrohr *G* kann in der aus einem Steinzeugrohr bestehenden Führung *J* verschoben werden und gibt die Standhöhe der Anodenlösung an. Diese dringt durch das Diaphragma an die Kathodenbleche und wird hier mit Alkali beladen. Es ist nun die Besonderheit dieser Zelle, daß der die Kathoden nach außen begrenzende Raum *K* nicht leer bleibt, sondern bis nahe zum Flüssigkeitsstande im Anodenraume mit Petroleum beschickt wird. Durch dessen hydrostatischen Gegendruck wird der für den Flüssigkeitsdurchtritt vom Anodenraume her bestimmende hydrostatische Druck stark abgeschwächt, und zugleich werden seine Unterschiede zwischen dem oberen und unteren Teil des Diaphragmas sehr erheblich ausgeglichen, dabei aber doch für eine hinreichend schnelle Entfernung der mit Alkali beladenen Lösung von der Kathode gesorgt. Denn der an der Kathode auftretende Wasserstoff, der durch die Rohre *R* entweicht, bewirkt eine lebhafte Bewegung des Petroleums längs der Kathode; dadurch wird der an dieser eben mit Alkali beladene Elektrolyt alsbald von ihr fortgeführt; er sammelt sich unter dem Petroleum im untersten Teile von *K* und fließt, ohne dem Diaphragma wieder nahe zu kommen, durch das Ueberlaufrohr *P* ab.



Figur 155.

Von Bedeutung für das gute Arbeiten der Zelle ist auch die Art des Diaphragmas. Dieses besteht aus einem als Träger dienenden Asbesttuch, dem die gewünschte Feinporigkeit und Durchlässigkeit durch einen eigenartigen Anstrich erteilt wird; für diesen wird Asbestpulver und Eisenoxyd mittels frisch gefälltem, noch mit Alkali durchfeuchtetem Ferrihydroxyd zu einer dickflüssigen Anstrichmasse verrührt. Man trägt diese in dünner Schicht auf, läßt trocknen und wiederholt dies mehrfach; für gutes, rißfreies Haften ist das Ferrihydroxyd und sein Alkaligehalt wesentlich; es unterliegt aber der langsamen Einwirkung des anodischen Chlors. Die Haltbarkeit der Diaphragmen bzw. ihres Anstriches ist daher beschränkt und beträgt nur einige Monate; die Einrichtung der Zellen erlaubt aber, nach Abnahme der äußeren Eisenbleche, in sehr einfacher Weise die schnelle Erneuerung der Diaphragmen.

Die Zellen werden an den Anoden mit der ziemlich hohen Stromdichte von 0,15 Amp./qcm betrieben, welche am Diaphragma etwa nur halb so groß ist. Eine einzelne Zelle für 2500 Ampere ist dabei etwa 2,5 m lang, 0,3 m breit und 0,9 m hoch und braucht 4,6 Volt; sie hat etwa die gleiche Energiekapazität wie ein ganzes Griesheimer Bad, beansprucht aber nur etwa $^1/_{30}$ der von diesem eingenommenen Fläche, ein Vorteil, der allerdings zum Teil dadurch aufgewogen wird, daß auch über der Zelle Raum für leicht zugängliche Anbringung der Laugenzuführung und der Ableitung von Chlor und Wasserstoff vorhanden sein und daß die Zelle selbst für Reparaturen gut zugänglich bleiben muß. Ist der von ihr eingenommene Raum zu klein, so muß für diese Bedürfnisse durch besondere Anordnungen der erforderliche Raum geschaffen werden. Die neueren Townsend-Zellen werden für 4000 bis 5000 Ampere gebaut. Die für die hohe Stromdichte verhältnismäßig geringe Spannung wird durch die große Durchlässigkeit des Diaphragmas und den sehr geringen Abstand zwischen Anode und Kathode bedingt; bei der im Verhältnis kleinen Lösungsmenge, die der hohen Stromstärke ausgesetzt ist, erlangt zudem das Bad eine erhöhte Temperatur und verminderten Widerstand. Die bei normalem Betriebe abfließende Alkalilauge enthält 150 g $NaOH$ neben 210 g $NaCl$ in 1 l, ist also in bezug auf Natronhydrat 3,75-normal. Trotzdem enthält das Chlor nur 2% CO_2 und beträgt die Stromausbeute 93%. Aus diesen Angaben findet man, daß für 1000 Ampere in 1 Stunde 9,2 l Lösung das Diaphragma durchfließen. Bei verminderter Durchtrittsgeschwindigkeit der Lösung durch das Diaphragma, also bei niedrigerem Stande der Anodenlösung, kann erheblich stärkere Alkalilauge mit geringerer Stromausbeute erhalten werden.

Das Verfahren hat also mancherlei Vorzüge; es wird in Niagara-Falls in großem Maßstabe betrieben. Als Nachteil muß die große Empfindlichkeit der Diaphragmen gelten.

Die Anodenlauge dürfte, da sie zwecks Aufrechterhaltung hoher Konzentration bei dem geringen Rauminhalt diese rasch durchströmen muß, neben dem gelösten Chlor auch rein mechanisch gewisse Mengen Chlorgas mit sich führen. Denen muß Gelegenheit geboten werden, aus den Abflußrohren in die Chlorleitung zu gelangen. Die gelösten Mengen Chlor sind angesichts der erhöhten Temperatur und der $NaCl$-Konzentration der Anodenlauge keine sehr großen und bedingen keine erheblichen Verluste, da die Lösung ja nur umläuft; wohl aber müssen sie bei der Wahl des bei der Wiedersättigung und Zurückbeförderung der Lauge benutzten Apparaturenmaterials berücksichtigt werden. Ferner bewirken sie, daß die durch das Diaphragma vordringende Anodenlösung etwas Chlorsauerstoffsalze in die Kathodenlösung bringt. Das bedingt gewisse Alkaliverluste.

Diesen so wie denen, die auf der Auswanderung der OH' aus dem Kathodenraume beruhen, könnte entgegengewirkt werden, wenn man der Vermischung von Kathoden- und Anodenlauge in der Grenzschicht vorbeugt. Das läßt sich durchführen, wenn man nicht wie bei den vorher besprochenen Konstruktionen die frische Chloridlösung dem Anodenraume zuführt, sondern einem besonderen dritten Raume, welcher als flache Kammer zwischen Kathoden- und Anodenabteil liegt und zu j e d e r seiner Breitseiten mit einem durchlässigen Diaphragma versehen ist. Dann kann die frische Chloridlösung gleichzeitig nach beiden Seiten durch die Diaphragmen, zum Teil in den Kathoden-, zum Teil in den Anodenraum, strömen und hier den Stromwirkungen unterliegen. Läßt man aus beiden Räumen die Lösung regelmäßig wieder abströmen, so erhält man dort das fertige Kathodenprodukt, hier eine nach Wiederanreicherung ihres Salzgehaltes zur Ergänzung der Frischlösung zu brauchende Lauge. Eine solche Einrichtung böte gegen die vorbeschriebenen Zellen außer dem Vorteil einer gewissen Erhöhung der Stromausbeute und der Reinheit des erzielten Alkali-

hydroxyds den weiteren Vorzug, daß sie keine Diaphragmen beansprucht, welche sowohl gegen Chlor wie gegen Alkalilauge beständig sind, sondern, daß nur das eine Diaphragma gegen dieses, das andere gegen jenes beständig sein müßte.

Hinsichtlich ihres Aufbaues werden solche Zellen natürlich mancherlei Schwierigkeiten bieten. Man ist schon in den Anfängen der Alkalichloridelektrolyse insofern diesem Gedanken nachgegangen, als man versucht hat, von zwischen den Elektroden angeordneten Zuführungsröhren aus die zu elektrolysierende Chloridlösung gleichzeitig nach beiden Elektroden hin fließen zu lassen [1]) und lediglich in solcher primitiven Weise Anoden- und Kathodenlösung auseinanderzuhalten. In neuerer Zeit hat unter Abgrenzung des Zwischenraumes durch Diaphragmen die Arbeit mit auseinander strömender Anoden- und Kathodenlösung in einer hinsichtlich der dabei erreichbaren Einfachheit der Konstruktion sehr vollkommenen Weise wieder Aufnahme gefunden in der Zelle von R. FINLAY [2]). In ihr ist ein Mittelraum nach der Anode zu durch ein BERNFELDsches Asbestdiaphragma (S. 99), nach der Kathode zu durch ein Leinwanddiaphragma abgeschlossen. Ein erhöht stehendes Vorratsgefäß gibt den hydrostatischen Druck, unter dem die in regelbarem Fluß zutretende Chloridlösung durch diese Diaphragmen nach den Elektrodenräumen strömt. Der Abfluß aus diesen wird durch verstellbare Ueberlaufröhren geregelt. Man erreicht bei einer Stromdichte am Diaphagma von etwa 0,02 Amp./qcm eine etwa 2-normale Natronlauge aus fast gesättigter Chloridlösung mit 98 % Stromausbeute und 3,4 Volt. Bei größerer Alkalität der Kathodenlösung muß der Durchfluß durch das Diaphragma bei der genannten Stromdichte schon so verlangsamt werden, daß eine beträchtliche Auswanderung der OH' aus dem Kathodenraume stattfindet und die Ausbeute rasch sinkt. Die richtige Bemessung der beiderseitigen Durchflußgeschwindigkeiten verlangt hier die gleichzeitige Berücksichtigung recht verschiedener Gesichtspunkte, da nicht nur für tunliche Zurückdrängung der OH' nach dem Kathodenraum, sondern auch für Aufrechterhaltung der ausreichenden Cl'-Konzentration im Anodenraume zu sorgen ist. Durch geeignetes Abstimmen der Diaphragmendurchlässigkeit und der Größe von Kathoden-, Anoden- und Zwischenraum auf die Stromstärke läßt sich das, wie die FINLAY-Zelle gezeigt, erreichen. Ueber ihre Betriebssicherheit liegen aber noch keine Angaben vor.

Zweckmäßiger erscheint daher eine von GAUSS bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik durchgeführten Einrichtung [3]), welche auch einen von zwei Diaphragmen umschlossenen Zwischenraum zwischen Anoden- und Kathodenraum vorsieht, aber den Elektrolyten nur in der einen Richtung, vom Anoden- nach dem Kathodenraum, beide Diaphragmen durchströmen läßt, indem die Frischlauge sowohl dem Zwischenraume wie dem Anodenraume zugeführt wird. Durch Regelung des Verhältnisses beider Zuflußgeschwindigkeiten kann man die Vorzüge der Zwischenraumzelle mit denen der TOWSEND-Zelle vereinen und die Nachteile der letzteren vermeiden.

β) Verfahren mit wagerecht gestellten Diaphragmen. Die Arbeitsweise mit senkrechten, in der Richtung nach der Kathode vom Elektrolyten durchströmten Diaphragmen ist eine noch nicht voll befriedigende: An der Flüssigkeitsbewegung durch die Porenkanäle wird nicht der ganze Inhalt der Poren in gleichem Maße teilnehmen, sondern vor Allen die in deren Mitte befindlichen Flüssigkeitsteile, während nach der Porenwand hin die Strömungsgeschwindigkeit immer kleiner wird und dicht an dieser auf Null herabgeht. Hier wird also, ähnlich wie bei völlig ruhendem Poreninhalt, die Ionenwanderung auf die Ausbeute einwirken; die Vorgänge im Diaphragma werden daher, wenn es vom

---

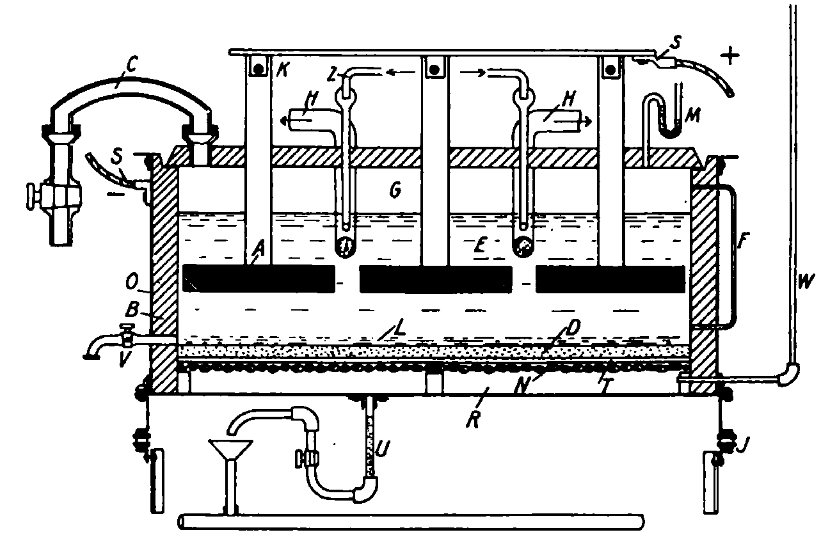
[1]) D. R. P. 73651 (1894).
[2]) Vgl. F. G. DONNAN, J. T. BARKER und B. P. HILL, Trans. Faraday Soc. 5, 49 (1909).
[3]) D. R. P. 268816 (1911).

Elektrolyten durchströmt wird, immer nur mehr oder weniger weitgehend von denen verschieden sein, welche völlig oder fast völlig von der Ionenwanderung beherrscht werden. Sie werden diesen um so näher kommen, je geringer die Flüssigkeitsströmung ist. Da bei der geringen Dicke und hohen Porosität der hier benutzten Diaphragmen ihr Widerstand nur gering ist, sucht man sie, wie wir sahen, zwecks günstiger Ausnutzung der Apparatur mit möglichst hoher Stromdichte zu belasten. Dadurch werden in dem sehr kleinen die Kathoden umgebenden Elektrolytvolumen hohe Alkali- und niedrige Chloridkonzentration, also Bedingungen für starke Stromverluste, geschaffen. Deren schädigenden Einfluß soll die lebhafte Strömung des Elektrolyten im Diaphragma herabsetzen, indem sie die einwandernden *OH'* immer wieder zur Kathode zurückdrängt. Da nun die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes im Diaphragma vom hydrostatischen Drucke der Anodenlösung abhängt, und dieser, wie schon bemerkt, bei senkrechter Anordnung des Diaphragmas an dessen oberen Teilen geringer ist als an den unteren, werden dort die *OH'*-Verluste größer sein als hier, d. h. die beabsichtigten Wirkungen der Anordnung sich recht unregelmäßig und unübersichtlich einstellen. Die Einschaltung einer mit Frischlauge versorgten Zwischenschicht beseitigt diese Störungen zum größten Teil, da hier auch die durch das kathodische Diaphragma hindurchgedrungenen *OH'* der Hauptmenge nach abgefangen und in den Kathodenraum zurückbefördert werden, während am anodischen Diaphragma das Verhältnis *OH'/Cl'* auf sehr günstigen Beträgen gehalten werden kann.

Ein anderer, noch übersichtlichere Verhältnisse bietender Weg zu dem Zwecke, die Zurückdrängung der durch das Diaphragma getretenen *OH'* weitgehend und gleichmäßig durchzuführen, besteht darin, daß man das Diaphragma wagerecht stellt. Dann wird die Wirkung der Schwere auf die Anodenlösung über das ganze Diaphragma hin eine gleichmäßige, und man kann den hydrostatischen Druck der auf dem Diaphragma ruhenden Flüssigkeitsschicht auf eine größere Dicke des Diaphragmas abstimmen, welche genügend lange Haltbarkeit gewährleistet. Auch bedarf es in solchem Falle keiner besonderen Maßnahme zur raschen Entfernung der Kathodenlauge von der Kathode, da ja die Schwere für deren schnelles und gleichmäßiges Abtropfen von einer etwa aus Drahtnetz bestehenden Kathode sorgt. Hierzu kommt noch folgenden Vorteil: Während bei senkrechter Diaphragmenanordnung die durch die lebhafte Chlorentwicklung in den engen Anodenräumen veranlaßte starke Bewegung der Lösung sofort die durch das Diaphragma tretenden *OH'* zur Einwirkung auf das Chlor bringt, kann bei wagerechter Anordnung des Diaphragmas die Entfernung der Anode von ihm so bemessen werden, daß der von dieser senkrecht nach oben strebende Chlorstrom die Flüssigkeitsschichten über dem Diaphragma nicht in seine Bewegung mit einbezieht. Dann werden die auch jetzt das Diaphragma durchwandernden *OH'* sich über diesem ansammeln und weiter nach der Anode vordringen. Richtet man es nun so ein, daß die Frischlösung dicht an der Anode zufließt und zwar so, daß dadurch die oberen und unteren Schichten der Anodenlauge nicht durcheinander gemischt werden, so kann die dem Vordringen der *OH'* entgegengerichtete Flüssigkeitsbewegung bei genügender Geschwindigkeit dem Vordringen der *OH'* über den ganzen Querschnitt der Anodenzelle hin in solchem Maße entgegenwirken, daß sie immer wieder vollkommen zurückgeschoben werden, ehe sie die die Anode umgebende Lösung erreicht haben. Dann werden die Ausbeuteverluste an *OH'* und Cl_2 nur noch auf den in der vordringenden Anodenlösung gelösten Mengen von Chlor bzw. von *H˙* beruhen, und durch deren Verminderung so weit eingeschränkt werden können, daß die Stromausbeute der theoretischen sehr nahe kommt. Diese Anordnung bietet also, sofern das geeignete Diaphragma gefunden ist, große Vorteile, denen als Nachteil der vermehrte Raumbedarf der Zellen gegenübersteht.

Erwägungen solcher Art haben schon im Beginn der Entwicklung der Alkalichloridelektrolyse die Einrichtung von Zellen mit wagerechten Diaphragmen

veranlaßt, und auch solche, wie die von LE SUEUR[1]) und von CARMICHAEL[2]), haben — wiederum in großen Zellstoffabriken Nordamerikas — ihre Anwendung im Großbetriebe gefunden. Sie hatten in ihrer Einrichtung und Betriebsweise noch mancherlei Mängel. Diese sind erst in der Folgezeit, insbesondere durch J. BILLITER, behoben worden[3]), dem es glückte, ein sehr einfaches und zweckentsprechendes Diaphragma für horizontale Anordnung zu finden. Dessen Diaphragmenzelle ist folgendermaßen eingerichtet (Fig. 156): Ein flacher eiserner Kasten *O* ist an seinen Seitenwänden mit Beton *B* ausgekleidet. Ueber dem ganzen Boden des Kastens ist ein aus 3 bis 4 mm starkem Eisendraht hergestelltes, möglichst dichtes Drahtnetz *N* angebracht, welches durch eiserne Querleisten in bestimmtem geringem Abstande vom Zellenboden gehalten und mit diesem und der Außenwand des Kastens mit der negativen Stromleitung in Verbindung steht. Dieses Drahtnetz dient als Kathode und zugleich als Träger des Diaphragmas. Damit der an der Unterseite des Drahtnetzes freiwerdende Wasserstoff nicht in das Diaphragma vordringt, muß er längs des Draht-



Figur 156.

netzes nach außen gelangen können. Zu diesem Zwecke kann diesem eine schwache Neigung, z. B. 1 : 20, gegen die Horizontale gegeben werden. Da aber dann das Diaphragma doch wieder keine ganz gleichförmige hydrostatische Belastung erfährt, ist es zweckmäßiger, unter mäßigem Unterdruck im Kathodenraum den Wasserstoff abzusaugen, was natürlich für seinen Reinheitsgrad nicht sehr günstig ist. Das Rohr *W* dient zur Ableitung des Wasserstoffs.

Zur Herstellung des Diaphragmas wird das Drahtnetz zunächst mit dichtem Gewebe *T* aus reinem Asbest bedeckt und dessen Ränder mit Zementmörtel an der Betonwand *B* abgedichtet. Solches Gewebe ist sehr durchlässig und könnte noch kein geeignetes Diaphragma bilden. Dessen Herstellung geschieht erst durch Auftragen eines Breies *D* aus einem gegen Alkali und Chlor gleich unangreifbaren pulverförmigen Stoff, als welcher sich Baryumsulfat bewährt hat, das man, um von vornherein eine bestimmte Korngröße zu haben, zweckmäßig in heiß gefälltem, feinpulverigem Zustande anwendet. Die Festigkeit des Diaphragmas wird sehr

[1]) Z. Elektroch. **1**, 140 (1894); **4**, 215 (1897); **5**, 29 (1898).
[2]) Z. Elektroch. **1**, 213 (1894).
[3]) D. R. P. 191 234 (1906); 254 779 (1907); 254 780 (1908); die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden, Halle 1912, bei W. Knapp, S. 119 ff. J. NUSSBAUM, Oesterr. Chem.-Ztg. 1912, Nr. 16. H. MUEHLHAUS, Dissert. Dresden 1911.

erhöht, wenn dem Baryumsulfat eine kleine Menge, etwa $^1/_{50}$ seines Gewichtes, von Asbestfasern beigemischt werden. Die Durchlässigkeit solcher Diaphragmen hängt von der Temperatur und von der Chloridkonzentration und Alkalität der durchtretenden Lösung ab[1]); werden diese Bedingungen konstant gehalten, so ist sie, nach kurzer Einstellungszeit, über lange Zeit hinaus etwa die gleiche, wenn nicht Fremdstoffe, wie Abfall von den Anoden, Kalk- oder Magnesiahydrat aus dem Salz, allmählich sich auf und im Diaphragma abscheiden und seine Porosität vermindern.

Im Anodenraume *G* befinden sich an Graphitstäben, die durch den Deckel der Zelle gehen, die aus Acheson-Graphit bestehenden, wagerecht angeordneten Anoden *A*, von denen mehrere unter sich parallel geschaltete Reihen vorgesehen sind; ihre Form muß wieder, sei es mittels Durchbohrungen oder durch schwache Neigung ihrer Unterseite, das Ansammeln größerer Gasblasen verhindern. Das Chlor entweicht durch das Rohr *C*, wie gewöhnlich bei Diaphragmenzellen unter schwachem Minderdruck, den man am Manometer *M* verfolgen kann. Die frische Lösung tropft durch eine größere Zahl von Glasröhren *Z*, welche den Zulauf zu überwachen gestatten, langsam in den obersten Teil der Anodenlauge; deren Höhe in der Zelle zeigt das Standrohr *F*. In den älteren Anlagen dieser Art hat man den Elektrolyten geheizt, indem man durch eine Reihe von ⊔ gestalteten Steinzeugröhren *H*, deren horizontale Teile über oder neben den Anoden lagen, heiße, in besonderen Gefäßen mit Dampf geheizte Chlornatriumlösung dauernd hindurchleitete. Diese sinnreiche, für die Heizung von Bädern mit wagerechten Diaphragmen allein in Betracht kommende Art der Heizung bewirkt in erster Linie eine erhebliche Verminderung der Badspannung.

Die den Anoden so an zahlreichen Stellen, also an jeder einzelnen nur langsam, frisch zugeführte Lösung entwickelt hier Chlor, vermindert also ihr spezifisches Gewicht; da sie zudem, bei Benutzung der Heizvorrichtung, den heißesten Teil des Elektrolyten darstellt, schichtet sie sich völlig ruhig in den oberen Teilen des Anodenraumes. Unter dem Einfluß der Schwere sinkt sie dann durch das Diaphragma bis auf das Kathodennetz, belädt sich hier mit Alkali und tropft schließlich ab, um durch das Siphonrohr *U* in die unter den Bädern in einem Kanal hinlaufende Sammelleitung der Alkalilauge abzufließen.

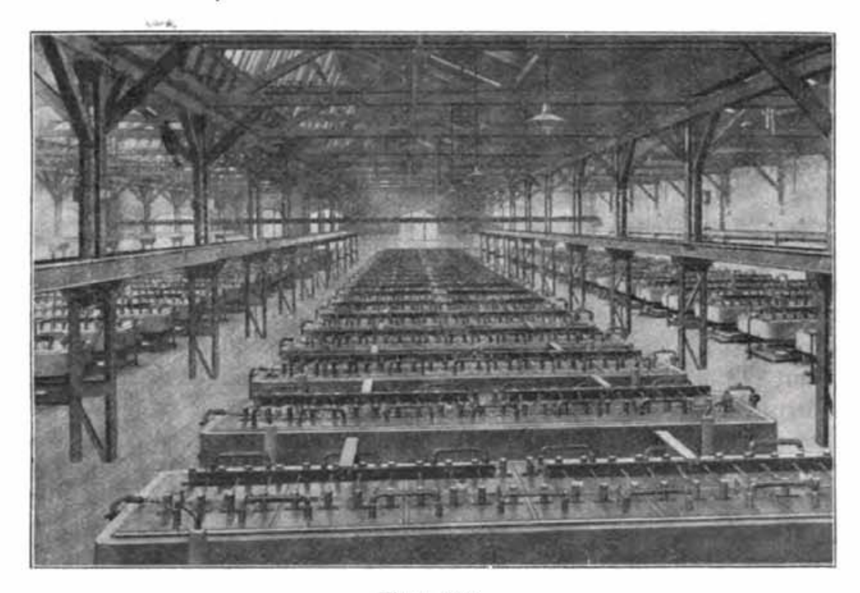
Immerhin müssen auch hier gewisse Anteile des alkalisch gewordenen Elektrolyten eine Zeitlang an der Kathode bzw. in den angrenzenden Diaphragmenschichten verweilen. Von ihnen aus setzt eine OH'-Wanderung in das Diaphragma nach der Anode zu ein, die für eine gegebene Stromstärke einen um so größeren Anteil des vom Strome erzeugten Alkalis umfassen muß, je länger der gleiche Elektrolytteil an der Kathode verweilt, je höher also in ihm die Alkalikonzentration wird im Verhältnis zu der des Chlorids. Das Verweilen der Alkalilösung an der Kathode ist bestimmt durch die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, und diese wieder durch die Dicke des Diaphragmas und den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitsschicht, wie er sich unter der angewandten Zuflußgeschwindigkeit der Lösung im Anodenraume ausbildet. Durch Regelung der Diaphragmendicke und der Zuflußgeschwindigkeit hat man es also in der Hand, für eine gegebene Chloridkonzentration der Zuflußlösung eine gewisse Alkalikonzentration in der abfließenden Lösung zu erreichen. Solange die Durchlässigkeit des Diaphragmas unverändert bleibt, bestimmt also lediglich die Zuflußgeschwindigkeit und die Konzentration der zufließenden Chloridlösung den Verlauf der Elektrolyse. Da erstere sich als sehr konstant über lange Zeit einstellbar erwiesen hat, kann der ganze Betrieb ununterbrochen sehr lange mit gleichem Ergebnis fortgesetzt werden. Bei seiner Einstellung ist nur darauf zu achten, daß die von der Kathode abfließende Lauge nicht so stark alkalisch ward, daß die über dem

---

[1]) H. MUEHLHAUS a. a. O.

Diaphragma auftretende OH'-Konzentration hoch genug wird, um OH' bis zu den Anoden vordringen zu lassen. Dann würde deren Haltbarkeit und die Reinheit des Chlors sehr beschränkt werden. Man muß es vielmehr so mit dem Lösungszufluß einrichten, daß um die Anode herum und noch erheblich unter ihr die Lösung schwach sauer bleibt. Aehnlichen Erfordernissen werden wir beim Glockenverfahren wieder begegnen, wo wir auch die Theorie des Fortschreitens der OH'-Schicht in ihre Beziehung zur OH'-Konzentration näher erörtern werden. Die Stromverluste bei dieser Arbeitsweise kommen dann nur durch die Salzsäure und das Chlor zustande, welche durch die von der Anode kommende Lösung nach der Kathode mitgeführt werden. Heizt man den Elektrolyten, so wird erstere etwas gesteigert (S. 711), letztere aber stark vermindert, so daß insgesamt auch die Stromausbeute durch die Erhöhung der Elektrolyttemperatur verbessert wird.

Das Billitersche Diaphragmenverfahren ist von der Firma Siemens & Halske technisch im Einzelnen ausgebildet worden und wird daher in der Gestalt, in der es im Großen betrieben wird, als Siemens-Billiter-Verfahren be-



Figur 157.

zeichnet. Nachdem es zuerst in den Kaliwerken in Aschersleben im technischen Maßstabe ausprobiert worden ist, steht es heut in Brückl in Kärnthen, bei den Höchster Farbwerken in Höchst und in Gersthofen, bei den Farbwerken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen, in Niagara Falls und anderwärts in großen Anlagen in Betrieb; die Zellen haben meist eine Aufnahmefähigkeit von 2000 bis 3000 Ampere; insgesamt dürften schon im Jahre 1913 etwa 6000 PS auf dieses Verfahren gearbeitet haben. Eine Abbildung einer solchen Anlage, aus der man einen Eindruck überhaupt für solche elektrolytischen Großbetriebe gewinnen kann, zeigt Figur 157[1]). Die Zelle liefert eine Lösung von etwa 130 g $NaOH$/l (= 3,25-normal) mit 94 bis 95 % Stromausbeute, woraus sich eine Strömungsgeschwindigkeit der Lösung von 10,9 l in 1 Std. auf 1000 Ampere für jedes Bad berechnet. Die Spannung beträgt etwa 3,6 Volt bei einer mittleren Badtemperatur von 87° und einer Stromdichte von etwa 0,045 Amp./qcm am Diaphragma; das Chlor enthält dann 1,5 % CO_2.

Der Spannungsverbrauch ist stark beeinflußt von der Dicke der

[1]) Nach einem von der Firma Siemens & Halske gütigst zur Verfügung gestellten Cliché.

Diaphragmenschicht. Diese wieder regelt, wie wir sahen, zusammen mit dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeit die Durchflußgeschwindigkeit des Elektrolyten. Da die Höhe der Flüssigkeitssäule über dem Diaphragma für den beabsichtigten Verlauf der Vorgänge ausschlaggebend ist, kann die Dicke der Diaphragmenschicht und damit ihr Spannungsverbrauch nur vermindert werden, wenn man den auf dem Diaphragma lastenden Flüssigkeitsdruck durch geeignete Maßnahmen kompensiert. Das erreicht die Firma SIEMENS & HALSKE[1]) dadurch, daß sie entweder den Druck des Anodengases durch eine Saugvorrichtung vermindert oder den Druck des von der Kathode abziehenden Wasserstoffes steigert, indem sie letzterem erst nach Ueberwindung des Druckes einer vorgeschalteten Wassersäule den Uebertritt in das Ableitungsrohr gestattet. Da stets durch abfallende Anodenteile und durch Aschenbestandteile der Anode die Durchlässigkeit des Diaphragmas mit der Zeit abnimmt, kann man durch Regelung der Höhe dieser Wassersäule die Durchflußgeschwindigkeit des Elektrolyten sehr viel länger konstant halten und damit den Betrieb ohne Unterbrechung länger fortführen als ohne diese Maßnahme. Natürlich kann man durch solche Vorkehrungen auch die Heizung des Elektrolyten vermindern oder ersparen ohne Mehraufwand an Spannung. Tatsächlich arbeitet man heut auch ohne die immerhin die Einrichtung der Bäder complizierende Heizung und kann doch die Spannung auf 3,7 bis 4,0 Volt halten.

Den Einfluß verschiedener Arbeitsbedingungen auf den Verlauf und das Ergebnis dieses Verfahrens zeigt die Zusammenstellung auf Seite 747 an Versuchen, die im Laborationsmaßstabe angestellt wurden. Dabei hatte das Diaphragma meist eine Dicke von 3,5 bis 4 cm und eine Ausdehnung von 150 qcm; die Graphitanode war 140 qcm groß; sie befand sich teils 6, teils 7 cm über der Kathode, der Elektrolyt stand stets bis 9 cm über der Kathode. Seine Durchflußgeschwindigkeit durch das Diaphragma war hier, da die Dicke des Diaphragmas annähernd gegeben war, vor allem durch die Temperatur und die Alkalität der Kathodenlauge bzw. die Stromstärke bestimmt.

Die Zusammenstellung läßt erkennen, daß nach dem SIEMENS-BILLITERschen Diaphragmenverfahren bei Benutzung gesättigter Chlornatriumlösung die Gewinnung einer durch Alkali bis 4-normalen Kathodenlösung am günstigsten ist, und diese Alkalität dabei mit nahe der theoretischen Stromausbeute gewonnen werden kann, wenn die Durchflußgeschwindigkeit der Lösung auf 1 Ampere mindestens 10 ccm in 1 Std. beträgt, ein Verhältnis, das, wie wir sahen, auch bei den technischen Apparaten eingehalten wird. Wesentlich höhere Alkalitäten sind allerdings auch zu erhalten (bis über 6-normal), doch nur, der Theorie gemäß, bei Verminderung der auf 1 Ampere stündlich durchfließenden Lösungsmenge. Dabei treten aber größere Alkalikonzentrationen oberhalb des Diaphragmas auf, und die bis in die Anodennähe vordringenden OH' geben Hydrochlorit und Chlorat und eine vermehrte O_2- bzw. CO_2-Bildung an der Anode. Hierdurch wird die Stromausbeute vermindert. Andererseits wird die entstehende Alkalilösung verunreinigt, da von diesen Salzen bei ihrem Vordringen zur Kathode zwar das Hypochlorit vollständig, das Chlorat aber nur teilweise reduziert wird. Die bei zu hoher Alkalität bemerkbare, rasche Vermehrung der nach der Anode vordringenden OH' hängt wieder, im Einklang mit den früheren Ausführungen, eng damit zusammen, daß mit dem stärkeren Anwachsen der Alkalität das Verhältnis Cl'/OH' immer rascher fällt; auch dies erkennt man aus obigen Zahlen. Die Ergebnisse des Prozesses hängen daher auch hier wieder sehr von der Chloridkonzentration der Ausgangslösung ab. Da technisch 3,25-n-alkalische Lösungen noch mit 95 % Stromausbeute erhalten werden, darf man schätzen, daß die dabei benutzte Chlornatriumlösung kaum schwächer als 4,5-normal sein dürfte.

---

[1]) D. R. P. 274964, 286917, 301831 (1913—1916).

Erreichte Alkalität in Mol/l	Stromstärke in Amp.	Auf 1 Amp. in 1 Std. durchfließende ccm	Temperatur in °C	Mittlere Stromausbeute in %	KW-Std. auf 1 kg $NaOH$	Chloridkonzentration in der Kathodenlösung in Mol/l	Chloridkonzentration an der Anode in Mol/l	Reaktion 2 cm unter der Anode in Mol/l	Chlorat auf 100 g $NaOH$ in der Kathodenlösung	Anodengas % CO_2	Anodengas % O_2
Zufließende Chloridlösung 5,3-*n*-$NaCl$											
3,0	4	12	24—25	98,5	2,63	3,1	4,3	0,01-a[2]) frei von ClO'	chloratarm	0,3	0,0
4,0	4	9	26—27	95	2,89	2,4	4,1	a.	0,6	0,4	0,6
5,3—5,4	5	8,3	31—32	81	3,39	2,1—1,6	—	0,5-a.	2—3	1,2	3,0
6,0	6	5,6	32—33	74	3,69	1,06	3,0	0,7-a.	4	1,8	4,7
3,3	15	11,3	56—58	99	3,66	3,2	4,4	0,01-s frei von $HClO$	chloratarm	0,2	0,0
3,9—4,2	5	12—10	72—86	99	2,73[1])	3,1—2,7	4,6	0,01-s. wenig $HOCl$	0,03	0,6	0,0
5,9—6,2	10	5,7—5,2	70—88	87	3,79[1])	1,9—1,8	4,1	$HOCl$	1	4—7	0,5
Zufließende Chloridlösung 3,0-*n*-$NaCl$											
2,4	4	14	30	90	3,51	1,2	1,9	0,05-s	0,6	1,4	0,6
2,6—2,7	6	12	40	86	4,29	1,0	2,1	$HOCl$	2	2,4	1,4
2,8—2,9	8	11,4	74—87	87	4,16	1,1	2,2	$HOCl$	0,5	5	0,0

[1]) Das bei diesen Versuchen angewandte Diaphragma war um 1/4 stärker als sonst, die Elektrodenentfernung 7,5 cm, das Ergebnis also in bezug auf die Badspannung mit den anderen nicht unmittelbar vergleichbar.

[2]) In dieser Spalte bedeutet a alkalisch, s sauer.

Außer dem Verhältnis der Durchflußgeschwindigkeit zur Stromstärke ist auch der absolute Wert der letzteren von Bedeutung, freilich kaum für die Stromausgabe, jedoch sehr für die Energieausbeute. Man steigert auch in der Technik bei niedrigen Kraftpreisen öfter die Strombelastung der Apparate, wobei natürlich die Spannung sich erhöht. Hierbei aber wäre die Heizung der Zellen geradezu ein Fehler, da man dabei Gefahr liefe, daß bei der hohen anodischen Stromdichte die Anoden erheblich angegriffen würden und die Reinheit des Chlors sich verminderte. Eine Stromdichte von 0,04 bis 0,06 Amp./qcm an der Anode und annähernd auch am Diaphragma scheint auch für dessen Dauerhaftigkeit die günstigste zu sein; natürlich wird man — der Ausnutzung der Apparate zuliebe — auch nicht unnötig weit mit der Stromdichte herabgehen.

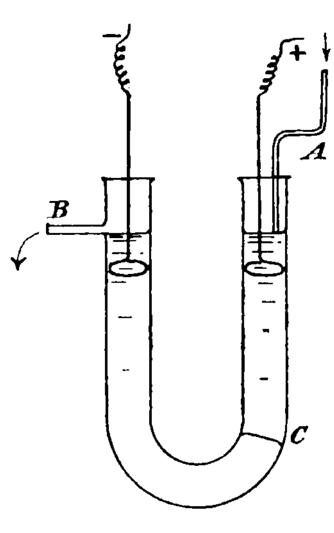
Das Arbeiten bei höherer Temperatur bedingt, wie oben schon bemerkt, eine Spannungsersparnis; es bringt aber auch, wie unsere Tabelle zeigt, für eine gegebene Alkalität eine Verbesserung der Stromausbeute mit sich, dank der von der Temperatursteigerung veranlaßten Annäherung der Ueberführungszahl der *OH'* an die der *Cl'*; die eben noch mit etwa theoretischer Stromausbeute erzielbare Alkalität steigt daher bei höherer Temperatur etwas an. Doch ist deren Einfluß kein erheblicher, so daß, wie bemerkt, nach der Erfahrung die Heizung sich als entbehrlich erwiesen hat.

d) Die Schichtungs- oder Glockenverfahren.

1. Allgemeines.

Zur Fernhaltung des an der Kathode entstehenden Alkalis von der Anode bedarf es im Grunde gar keines Diaphragmas, wenn man nur den von der Kathode aufsteigenden Waserstoff hindert, das Alkali in die Anodennähe zu führen.

Läßt man z. B. die Elektrolyse einer Chlorkalilösung in einem U-Rohr (Fig. 158) verlaufen und ordnet etwa im oberen Teile jedes Schenkels je eine Elektrode an, so steigt der Wasserstoff im Kathodenschenkel auf, ohne die Anodenlösung irgendwie zu berühren, und die Kathodenlösung sinkt, da ja, wie wir oben sahen, in ihr 1 Aequivalent Alkali entsteht, während höchstens $^1/_2$ Aequivalent Alkalichlorid verschwindet, ihre Konzentration also größer wird, auf den Boden des U-Rohres; von hier aber bis an die Oberfläche des Kathodenschenkels stellt sich infolge der durchmischenden Tätigkeit der Wasserstoffentwicklung eine annähernd gleichmäßige Alkalikonzentration ein. Nach der Anode, von welcher Chlor entweicht, nachdem ihre Umgebung sich damit gesättigt hat, kann bei dieser Anordnung *OH'* nur durch Ionenwanderung gelangen. Da diese aber (S. 112) eine nur geringe Geschwindigkeit hat, wird es geraume Zeit dauern, bis die anfangs am Boden des Rohres befindliche Grenzfläche, mit der sich die etwas schwerere alkalische Chloridlösung unter die neutrale schichtet, unter dem Einfluß des Potentialgefälles bis an die mit freiem Chlor erfüllte Umgebung der Anode vorgedrungen ist. So lange bis dies geschehen ist, werden wir, sofern nicht besondere von der Anode her wirkende Einflüsse stören, im Kathodenschenkel theoretische Stromausbeute an Alkali haben. Würde man nun, bevor die Grenzfläche die Anodenlösung erreicht, von hier aus, etwa durch *A* in Fig. 158, neue Chloridlösung mit solcher Geschwindigkeit zuströmen und oberhalb der Kathode die Lösung durch *B* zugleich abfließen lassen, daß diese Flüssigkeitsbewegung gerade die weitere Fortbe-



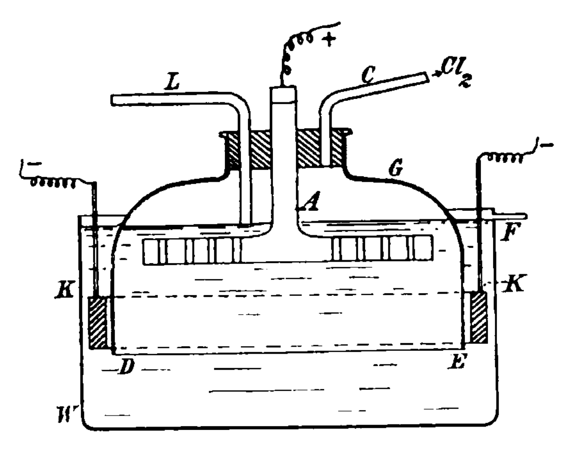
Figur 158.

wegung der Grenzfläche *C* aufhält, so würde man kontinuierlich eine Chloridlösung auf eine Alkali enthaltende Kathodenlösung und auf freies Chlor verarbeiten.

Dieses wohl zuerst von W. BEIN[1]) eingehender entwickelte Prinzip für eine der Darstellung von Alkali und Chlor dienende Alkalichloridelektrolyse gestattet mannigfache technische Gestaltung: Eine solche hat in erster Linie die bei der oben erörterten Anordnung sehr beträchtliche Größe des Flüssigkeitswiderstandes auf das Mindestmaß herabzusetzen, welches mit der beabsichtigten räumlichen Trennung von Kathoden- und Anodenlauge vereinbar ist. Das Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, daß man diese Aufgabe technisch erfolgreich lösen kann, gebührt dem OESTERREICHISCHEN VEREIN FUER CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION in Aussig[2]). Das von dieser Fabrik ausgearbeitete Glockenverfahren[3]) wird vor allem in der Aussiger Fabrik, welche diesem ihrem elektrolytischen Verfahren zuliebe den früher von ihr im größten Maßstabe betriebenen LEBLANCschen Sodaprozeß großenteils aufgegeben hat, sowie in einer dem SALZBERGWERK NEU-STASSFURT gehörenden Fabrik in Bitterfeld betrieben; eine weitere Anlage nach diesem Verfahren arbeitet in der Greppiner Fabrik der AKTIENGESELLSCHAFT FUER ANILINFABRIKATION. Insgesamt betrugen die auf dieses Verfahren arbeitenden Kräfte im Jahre 1903 schon etwa 4000 Pferdestärken[4]); im Jahre 1913 waren es schon mehr als 12000; sie arbeiten sowohl auf Kali- wie auf Natronhydrat.

Das Aussiger Glockenverfahren besteht in seinen Grundzügen darin, daß in ein größeres, aus nichtleitendem Material bestehendes Gefäß *W* (Fig. 159) eine ebenfalls aus nichtleitendem, völlig dichtem Stoff bestehende Glocke *G* mit der Oeffnung nach unten eingehängt ist. In deren oberem Teile befindet sich die Anode *A*, welche in der Figur als eine vielfach durchlochte, horizontale Platte angegeben ist; die Glocke ist nahe über ihrem unteren Rande außen von der Kathode *K* umgeben, von welcher also für den Strom der Weg um den unteren Glockenrand herum zur Anode führt. Aus der Anodenglocke wird durch *C* das Chlor abgeleitet, während das oberhalb der Anode mündende Rohr *L* neue Lösung zuführen kann. Die Kathodenlauge kann bei *F* durch den Ueberlauf abfließen.

Eine Verkürzung des Stromweges von der Kathode zur Anode wäre nur noch möglich, wenn es gelänge, die Kathode unter der Glockenöffnung anzuordnen und zwar natürlich so, daß der Wasserstoff nicht in die Glocke hinein dringen kann. Dieses Problem ist mehrfach konstruktiv gelöst worden, z. B. in den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN IN AMMENDORF in der Weise, daß sie eine Reihe von stabförmigen eisernen Kathoden in schwacher Neigung gegen die Horizontale unter der Glocke anbrachten und sie mit flachen, die Kante ihres Winkels nach oben kehrenden Glasrinnen bedeckten. Unter diesen steigt der Wasserstoff dann nach oben und tritt erst außerhalb des Glockenrandes unter ihnen hervor, während der Strom nur den kleinen Umweg um die Glasrinnen herum zu machen hat, um alsbald am



Figur 159.

[1]) Elektroch. Zeitschr. 1896.
[2]) Z. Elektroch. 7, 924 (1901).
[3]) D. R. P. 141187 (1900).
[4]) R. BRANDEIS, Ber. d. V. Internationalen Kongresses f. angew. Ch. 4, 466 (1903).

Boden der Glocke anzulangen. Näheres über dieses Verfahren ist nicht in die Oeffentlichkeit gedrungen. In ähnlicher Weise hat auch J. BILLITER das Glockenverfahren gestaltet [1]), wesentlich mit dem Unterschiede, daß statt der Glasrinnen aus einem Diaphragmenmaterial bestehende Röhren den Wasserstoff von den Kathoden weg an die Außenseite der Glocke leiten.

2. *Theorie der Ausbildung und des Fortschreitens der Grenzschicht und der Stromausbeute des Glockenverfahrens.*

Für die Theorie des Glockenverfahrens [2]) ist die Stellung der Kathode zum Glockenrande unwesentlich; denn stets verteilt sich das an der Kathode entstehende Alkali unter dem bewegenden Einfluß der Wasserstoffentwicklung im ganzen unter und außerhalb der Glocke befindlichen Elektrolyten bald gleichmäßig; die in diesem auftretende Alkalikonzentration ist also vom Orte der Kathode im wesentlichen unabhängig. Wir können daher die Anordnung des Aussiger Verfahrens als typisch unseren theoretischen Erwägungen zugrunde legen. Der untere, von der Glocke nicht berührte Teil des ganzen Gefäßes entspricht offenbar dem tiefsten Teil des oben gedachten U-Rohres; es wird hier, wie gesagt, die im ganzen Kathodenraum herrschende Alkalität ebenfalls angenähert vorhanden sein. Die Glocke dagegen hat die Rolle des Anodenschenkels des U-Rohres, in welchem von unten her das Alkali in horizontaler Schicht allmählich gegen die Anode vordringt.

Denken wir uns zunächst den Zutritt neuer Lösung oben in die Anodenglocke abgesperrt, so daß also eine r u h e n d e starke Chloridlösung zur Elektrolyse gelangt. Würde zunächst am Niveau DE (Fig. 159) eine schwach alkalische Chloridlösung unter der in der Glocke befindlichen neutralen Chloridlösung geschichtet sein, so wird das Teilungsverhältnis, in welchem Cl' und OH' die Grenzfläche DE nach der Anode zu durchwandern, in der gleichen Weise sich ergeben, wie es oben (S. 723) für die Einwanderung in das Diaphragma entwickelt wurde:

$$(\zeta) \qquad \frac{1-x}{x} = \frac{c_1 \gamma_1 \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \gamma_2 \Lambda_{\infty_2}} = a \frac{c_1}{c_2}.$$

Hierin bedeutet x wiederum den Anteil, welchen das Alkalihydrat an der Ueberführung derjenigen Elektrizitätsmenge nimmt, welche in Abwesenheit des Alkalis dazu 1 Aequivalent Chlorid bedarf; c_1 und c_2 sind die Konzentrationen von Cl' und OH' in der Grenzschicht. Bedeutet n die Ueberführungszahl des Alkalihydrats, so wandern nx Grammionen OH' durch DE in derselben Zeit, in welcher 1 Grammion OH' an der Kathode neu entsteht.

Es ist nun aber immer nur ein Teil der in der Flüssigkeitsschicht DE vorhandenen OH', welcher unter dem Einfluß des Stromes aus dieser auswandert; d. h. durch die OH'-Einwanderung in die Glocke wird in deren unterstem Teil weniger OH' vorhanden sein als in DE; es wird daher der Wert von c_2 oberhalb DE kleiner als in DE sein, und daher aus der über DE entstandenen alkalischen Schicht weniger OH' in die weiter darüber liegende Schicht einwandern, als es durch DE geschah, und in gewisser Entfernung oberhalb DE wird kaum mehr Alkali unter dem Einfluß des Stromes einwandern. Mit zunehmendem Abstande von DE wird also in der Glocke x von dem ihm auf dem Niveau DE zukommenden Werte allmählich auf Null herabgehen.

---

[1]) J. NUSSBAUM, Oesterr. Chem.-Ztg. 1912, Nr. 16; A. J. ALLMAND, Trans. Faraday Soc. **9**, 3 (1913); J. BILLITER, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden, Halle 1912, bei W. KNAPP, S. 191.

[2]) G. ADOLPH, Z. Elektroch. **7**, 581 (1910), **10**, 449 (1904); O. STEINER, ebenda **10**, 317 (1904); A. BROCHET, Bull. Soc. Chim. [4], **3**, 1057 (1908).

Vermehrt sich in DE durch Zufuhr von der Kathode die Alkalität, so wird hier auch x immer größer, und das gleiche muß für die oberhalb DE liegenden Schichten gelten, und diejenige Schicht, in welcher noch gerade Alkali merklich auftritt, muß immer weiter über DE, immer näher an der Anode liegen. Auf diese Weise bewegt sich, wenn im Kathodenraume die Alkalikonzentration zunimmt, eine eben noch merklich alkalische Zone in der Glocke allmählich nach der Anode hin, und vom unteren Rande der Glocke nach oben zu befindet sich eine stetig an Alkaligehalt abnehmende Flüssigkeitsschicht, deren Höhe, bei gegebenem Potentialgefälle und bestimmter Temperatur und Chloridkonzentration, in der Glocke um so größer ist, je stärker konzentriert das Alkali im Kathodenraume ist. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich Alkali unter dem Einfluß eines Potentialgefälles fortbewegt, ist bedingt durch letzteres, sowie durch die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der OH'. Diese beträgt (S. 112) bei 18° 0,0018 cm/Sek., d. h. 6,48 cm/Stunde, unter 1 Volt/1 cm. Bezeichnen wir den Widerstand in Ohm eines Würfels von 1 ccm des Elektrolyten mit r, die Stromstärke in Ampere auf 1 qcm des Glockenquerschnittes mit D_q, so ist an der Stelle der Glocke, wo der Widerstand r herrscht, das Spannungsgefälle über 1 cm $= r \cdot D_q$. Volt. Darin nimmt r ab, wenn die Konzentration der fraglichen Schichten an Alkali zunimmt. Mit der Geschwindigkeit von $r \cdot D_q \cdot 0{,}0018$ cm/Sek. würde OH' aus einer Grenzfläche austreten, wenn der Strom sich nur des Alkalihydrats zu seinem Transport bediente. Tut er dies aber nur teilweise, etwa mit dem Anteil x, so bedeutet dies für die Geschwindigkeit dasselbe, als wenn nur der Anteil x des Potentialgefälles auf die OH' wirkte, d. h. die Geschwindigkeit, mit der sie sich aus irgend einer alkalischen Chloridlösung heraus bewegen, mit der diese in der Stromrichtung vorwärts schreitet, ist bei 18°

$$(\lambda) \qquad C = x \cdot r \cdot D_q \cdot 0{,}0018 \text{ cm/Sek.}$$

An der A n o d e entwickelt sich, wenn sie aus Platin besteht, in starker Chloridlösung fast reines Chlor; die gleichzeitig entstehenden Mengen an Sauerstoff und freier Salzsäure sind dann, wie wir oben (S. 710) sahen, so klein, daß wir sie vernachlässigen dürfen. Das Chlor sättigt die die Anode umgebende Chloridlösung, welche davon um so weniger aufnimmt, je konzentrierter sie ist. Das hier gelöste Chlor diffundiert dem emporsteigenden Alkali entgegen und tritt, wenn beide Lösungen sich begegnen, mit diesem in Wechselwirkung unter Bildung von Hypochlorit bzw. Chlorat. Dadurch erfährt der Fortschritt des Alkalis eine Verzögerung, welche am größten dann wird, wenn das Alkali bis an die mit Chlor gesättigte Lösung herangedrungen ist. Jetzt kann offenbar das Alkali nur dann weiter vordringen, wenn die die Grenze der mit Chlor gesättigten Lösung überschreitenden OH' ausreichen, um das von der darüberliegenden Flüssigkeitsschicht aufgenommene Chlor in Hypochlorit zu verwandeln. Bedenkt man aber, daß eine $^1/_1$-n-$NaCl$-Lösung bei Zimmertemperatur freies Chlor nur bis 0,06 Mol auf 1 l aufnehmen kann, und eine konzentriertere Chloridlösung noch erheblich weniger, so sieht man, daß es keiner großen Alkalikonzentration in der Grenzfläche bedarf, damit diese auch unter Aufzehrung des gelösten freien Chlors vordringen kann. Daß vor dem so vordringenden Alkali stets eine gewisse Schicht Hypochlorit und darüber ein Gemisch dieses Salzes mit unterchloriger Säure bzw. diese neben freiem Chlor gelagert sein wird, ist selbstverständlich. Schließlich wird die unterchlorige Säure an die Anode dringen und steigende Sauerstoffentwicklung veranlassen. Die Erscheinungen an der Anode werden zunächst den im Anodenraum beim Diaphragmenprozesse an Platinanoden eintretenden und schließlich denen der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma immer näher kommen, indem immer mehr Chlorsauerstoffverbindungen entstehen und immer weniger von dem zunächst vom Strome gelieferten Alkali und Chlor frei bleibt. Will man letztere beiden Stoffe herstellen, so ist also zu vermeiden, daß das Alkali in die Anodennähe vordringt.

Dies verhindert man nun, wie oben gesagt ist, dadurch, daß man den Elektrolyten nicht ruhen, sondern daß man von der Anode her neue Chloridlösung der von unten aufsteigenden Alkalizone entgegenströmen läßt. Geschieht dies auf irgendeinem Glockenquerschnitt mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der hier die alkalische Schicht sich gegen die Anode bewegt, so wird in diesem Querschnitt diese Schicht aufhören, vorwärts zu wandern, und am gleichen Orte bleiben. Damit aber die gedachte Abwärtsbewegung der zufließenden Lösung überhaupt möglich ist, muß an der Kathode dauernd Lösung aus dem Bade abströmen. Geschieht dies in solcher Weise, daß die aus dem Kathodenraume abfließende Lösung gerade so viel Alkali fortführt, als der Strom im gleichen Augenblick erzeugt, so bleibt die Alkalikonzentration an der Kathode und, sofern die Chloridkonzentration der zufließenden Lösung sich nicht ändert, auch das Verhältnis von Cl' und OH' in den in der Glocke entstandenen Schichten dauernd das gleiche. Dann bleibt auch die alkalische Schicht dauernd an ihrem Orte: es tritt ein stationärer Zustand der Elektrolytzusammensetzung in der Glocke ein, in welchem bis zu einer ganz bestimmten Höhe über dem unteren Glockenrande eine alkalische Schicht mit nach unten zunehmender Alkalität steht. Je kleiner die Zulaufgeschwindigkeit bei gegebener Stromstärke und Chloridkonzentration ist, um so höher kann die Alkalität der Kathodenlösung anwachsen, um so geringer aber muß an der äußersten Grenzzone der alkalischen Schicht auch die Geschwindigkeit werden, mit der sie vorwärts strebt, also das Verhältnis von $c_{OH'}$ zu $c_{Cl'}$, um so größer muß also der Unterschied gegen das gleiche Verhältnis in der untersten Schicht der alkalischen Zone und damit auch deren Höhe in der Glocke sein.

Diese Schichtung kommt nach den vorstehenden Ueberlegungen lediglich durch die Ionenwanderung zustande. Da, wenn zunächst noch keine Strömung besteht, alles nach der Kathode wandernde $Na^{\cdot}$ in deren Umgebung verbleibt, wird hier der Elektrolyt spezifisch schwerer, und zwar um so mehr, je länger die Elektrolyse dauert, je alkalireicher er wird; andererseits wird durch die Chlorentwicklung und das Auswandern der $Na^{\cdot}$ der Elektrolyt in der Umgebung der Anode spezifisch leichter. Diese Dichteunterschiede bleiben natürlich auch bestehen, wenn die Durchströmung die vorher eingetretene Schichtung stationär macht. Sie würden also auch schon nach den spezifischen Gewichten der einzelnen Teile des Elektrolyten sich immer so einstellen, wie es geschieht. Darum aber darf man das Auftreten von Dichteunterschieden im Elektrolyten nicht als die Ursache der Schichtung ansehen. Es liegt darin nur eine der Schichtung natürlich sehr förderliche Begleiterscheinung, welche von den Vorgängen der Elektrolyse und der Ueberführung hervorgerufen wird. Nur in diesen haben wir die Ursache der Schichtung zu erblicken.

Sei die in einen Glockenapparat geschickte Stromstärke J Ampere, und soll die Kathodenlauge mit einer Konzentration von c_K Grammäquivalenten Alkali in 1 l abfließen, so findet man das Lösungsvolumen, das im stationären Zustande zufließen muß, folgendermaßen: Um 1 Grammäquivalent Alkali in 1 Sek. zu erzeugen, bedarf es 96 500 Ampere; J Ampere liefern also in 1 Sek. $\frac{J}{96500}$ Grammäquivalente Alkali bei theoretischer Stromausbeute; ist diese tatsächlich nur p %, so ändert sich der Betrag auf $\frac{J \cdot p}{96500 \cdot 100}$. Diese Alkalimenge soll in einer Konzentration von c_K Grammäquivalent im Liter auftreten; sie braucht also $\frac{J \cdot p \cdot 1000}{96500 \cdot 100 \cdot c_K}$ ccm $= \frac{J \cdot p}{9650 \cdot c_K}$ ccm, welche in 1 Sek. zuzufließen haben. Beträgt der Glockenquerschnitt q qcm, so strömt der Elektrolyt in der Glocke mit $\frac{J \cdot p}{q \cdot 9650 \cdot c_K}$ cm/Sek. Diese Geschwindigkeit soll im stationären Zustande

gleich der sein, mit welcher die alkalische Schicht vorwärts strebt, also für 18° gilt

$$\frac{J \cdot p}{q \cdot 9650 \cdot c_K} = x \cdot r \cdot D_q \cdot 0{,}0018.$$

Setzen wir hierin für x seinen Wert aus Formel (ζ) ein, bezeichnen allgemein den Betrag der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit der OH' mit v, und bedenken, daß $D_q = \frac{J}{q}$ ist, so wird:

$$(\mu) \qquad \frac{p}{9650 \cdot c_K} = \frac{c_2}{c_2 + a c_1} r \cdot v.$$

In dieser Formel bedeuten c_1, c_2 und r die für die oberste Schicht der alkalischen Zone gültigen Werte. Formel (μ) besagt, daß im stationären Zustande die Zusammensetzung der obersten alkalischen Schicht, also auch die der unter ihr sich ausbildenden Schichten, bei gegebener Chloridkonzentration nur von der im Kathodenraume angestrebten Alkalität und der Stromausbeute abhängt, mit der diese erreicht wird, aber nicht von der auf den Glockenquerschnitt bezogenen Stromdichte.

Die Stromausbeute im stationären Zustande ist an Platinanoden durch folgende Momente beherrscht:

Das an der Anode zutretende Volumen frischer Lösung wird sich, da es nur langsam an ihr vorüberströmt, mit dem hier frei werdenden Chlor sättigen. Seien es g Grammäquivalente von elementarem Chlor, die 1 ccm der von der Anode sich entfernenden Chloridlösung aufzunehmen vermag, so werden, da in jeder Sekunde, wie wir sahen, $\frac{J \cdot 1000}{96500 \cdot c_K}$ ccm frische Lösung bei Annahme theoretischer Stromausbeute zufließen müssen, $\frac{J \cdot 1000\, g}{96500 \cdot c_K}$ Grammäquivalente Chlor von der Anode fort- und schließlich bis an die alkalische Lösung herangeführt. Da hier immer 1 Aequivalent von freiem Chlor und von Alkali aufeinander wirken, müssen auch $\frac{J \cdot 1000\, g}{96500 \cdot c_K}$ Aequivalente Alkali in der Sekunde verschwinden, d. h. da gleichzeitig $\frac{J}{96500}$ davon entstehen, werden $\frac{J}{96500}\left(1 - \frac{1000\, g}{c_K}\right)$ übrig bleiben. Die prozentische Ausbeute ergibt sich also, wenn man die der theoretischen Stromausbeute entsprechende Zahl von Kubikzentimeter Lösung zufließen läßt, zu:

$$p_1 = 100\left(1 - \frac{1000\, g}{c_K}\right) \%.$$

Da aber, um c_K wirklich an der Kathode zu erhalten, nicht die der theoretischen, sondern die der tatsächlichen Stromausbeute entsprechende Zahl von Kubikzentimetern Lösung zugeführt werden muß, ergibt sich für diesen Zufluß als genauerer Wert der Stromausbeute:

$$p = 100\left[1 - \frac{1000\, g}{c_K} + \left(\frac{1000\, g}{c_K}\right)^2 - \cdots + \cdots\right] \%.$$

Den Wert von 1000 g die Konzentration des freien Chlors in Grammäquivalenten im Liter, setzen wir $= G$; da ferner $\frac{G}{c_K}$ im allgemeinen ein nur kleiner Bruch ist, kann obige Reihe nach dem zweiten Gliede abgebrochen werden, und es ergibt sich:

$$(\nu) \qquad p = 100\left[1 - \frac{G}{c_K} + \left(\frac{G}{c_K}\right)^2\right] \%.$$

Daraus folgt, daß die Ausbeute um so besser ist, je größer c_K im Verhältnis zu G wird. Da aber bei Vergrößerung von c_K auch die alkalische Schicht an die mit Chlor gesättigte immer näher heranrückt, und schließlich OH' so weit in die Anodennähe vordringen können, daß zur Sättigung der die Anode umgebenden Lösung mehr von dem anodisch frei werdenden Chlor verbraucht wird, als die Chloridlösung allein beanspruchen würde, so würde dadurch gewissermaßen G gesteigert und die Stromausbeute wieder verschlechtert. Diese wird daher ihren Höchstwert erreichen für eine gegebene Anordnung, bei der die Grenze der alkalischen Zone eben die mit Chlor sich sättigende Lösung um die Anode erreicht, was einem Abstande jener von der Anode um mehrere Zentimeter entspricht. Man wird diesen Ausbeutewert mit um so größerer Alkalität der Kathodenlösung erreichen, in je größerer Höhe die Anode sich über dem Glockenrande befindet, d. h. man wird eine weitergehende Umwandlung des Chlorids in Hydroxyd nur auf Kosten von Spannung, oder, wenn man dies vermeiden will, von Stromausbeute und Reinheit des erhaltenen Alkalis erkaufen.

Statt der bisher allein in Betracht gezogenen Platinanoden braucht die Technik Anoden aus Kohle bzw. Graphit; da hier eine wagerechte Elektrodenanordnung allein in Frage kommt, kann Eisenoxyduloxyd keine Anwendung finden. An Kohlenanoden aber entstehen, wie wir wissen, weit beträchtlichere Mengen von freier Salzsäure als am Platin. Die $H^{\cdot}$ werden dann neben den $Na^{\cdot}$ von der Anode aus nach der Kathode vorwandern und die ihnen äquivalenten Mengen OH' neutralisieren, die Ausbeute an diesen also weiter herabsetzen, als es schon durch das von der Anodenlösung aufgenommene Chlor geschieht. Je poröser und angreifbarer eine Kohle ist, um so mehr machen sich unter sonst gleichen Umständen diese Ausbeuteverluste bemerkbar. Sie haben auch zur Folge, daß die Höhe in der Glocke, bis zu welcher im stationären Zustande die alkalische Schicht reicht, zurückgeht, wenn die Mengen anodisch auftretender Salzsäure größer werden. Die folgende Zusammenstellung erläutert diese Verhältnisse an einigen im Laboratoriumsmaßstabe ausgeführten und mehrere Tage im stationären Zustande verfolgten Versuchen [1]). Bei diesen wurde von 4,3-n-$NaCl$ ausgegangen und ebensolche Lösung in die Glocke eintropfen gelassen, während eine durch $NaOH$ 2,50-normale, durch $NaCl$ noch 2,4-normale Lösung abfloß. Die Stromstärke betrug 3,75 Ampere, $D_A = 0{,}037$ Amp./qcm, $D_q = 0{,}025$ Amp./qcm, die Temperatur 25°; die Anode befand sich 5 cm über dem Glockenrande.

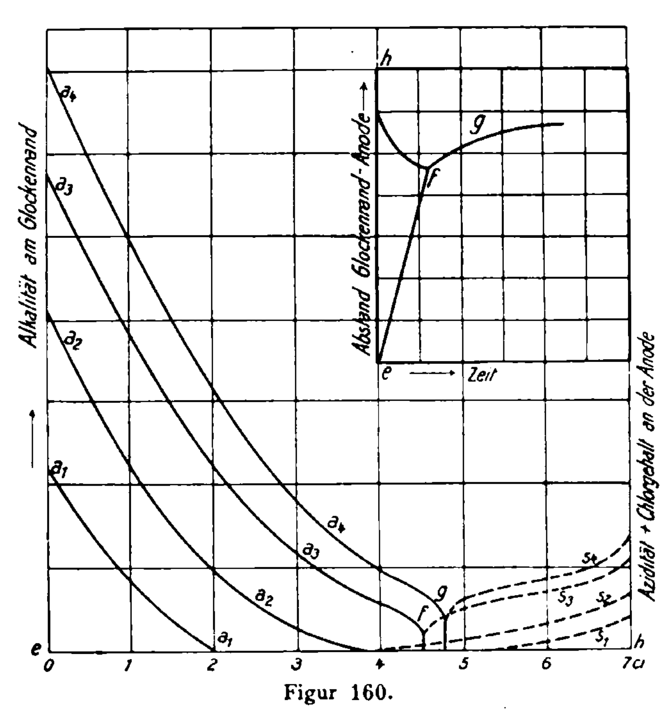
Anodenmaterial	Entfernung in cm der neutralen Schicht vom		Acidität der Lösung dicht unter der Anode	Im Anodengase		Stromausbeute in %	Chloratgehalt des gewonnenen frischen $NaOH$ in %
	Glockenrande	Anodenboden	$(HCl+HOCl)$	% CO_2	% O_2		
Weiche Kunstkohle	2,5	2,5	0,035-n	2,0	0,2	84	?
Acheson-Graphit	2,8	2,2	0,02-n	0,4	0,6	90	1,1
Platindrahtnetz	2,9	2,1	0,01-n	—	etwa 0,5	95	1,5

Die Benutzung von Platindrahtnetzen verbietet sich für die Technik durch ihren hohen Preis und den den Ausbeutegewinn wieder wettmachenden Mehrverbrauch an Spannung. Der Acheson-Graphit hingegen hat sich gerade hier trefflich bewährt und wird von der Technik allgemein angewendet. Beim Arbeiten im Laboratorium bietet er, wie übrigens überhaupt Kohlenanoden, den besonderen Vorteil, daß die von der schwach sauren Anodenlösung aufgenommenen Aschen-

[1]) Im Dresdener Laboratorium 1905 ausgeführt von R. Heusler.

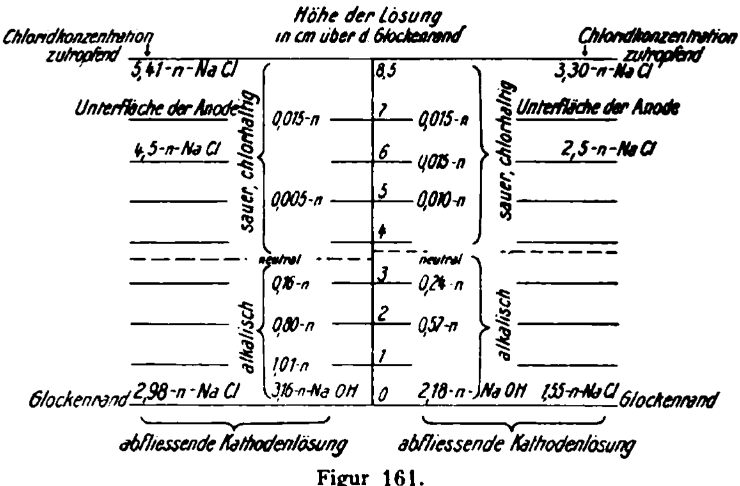
bestandteile der Kohle an der alkalischen Grenzschicht niedergeschlagen werden, und diese dadurch in Glasapparaten gut erkennbar machen.

Die durch das Gegeneinanderwirken der kathodischen und der anodischen Ionenwanderung hervorgerufenen Erscheinungen werden durch die Kurven der Figur 160 veranschaulicht; sie zeigen für einen ruhenden Elektrolyten die Veränderungen, welche, mit der Zeit fortschreitend, betreffs der Alkalität und Acidität in einer Glocke vor sich gehen; der Betrag jener in Normalitäten wird durch die beiden Grenzordinaten bezeichnet; deren Abstand entspricht dem zwischen dem unteren Glockenrande und der Anode. Die Kurven a_1, a_2, ... zeigen die zu verschiedenen Zeiten in der Glocke in deren verschiedenen Höhen herrschende Alkalität, die Kurven s_1, s_2, ... die gleichzeitig von der Anode sich ausbreitende geringe Acidität zusammen mit dem Chlorgehalt. Der Säuregehalt an der Anode steigt im vorliegenden Falle vor allem deshalb an, weil bei ruhendem Elektrolyten die Chloridkonzentration an der Anode beträchtlich ab- und demgemäß die OH'-Entladung an der Kohle zunimmt. Figur 159 zeigt, daß wenn nach kürzerer Elektrolysendauer am Glockenrande die Alkalität den Wert $c\,a_1$ erreicht hat, und in der Glocke die alkalische Schicht bis 2 vorgedrungen ist, während das Chlor und $H^{\cdot}$ von der Anode bis 5,5 gelangt sind, die Zone zwischen 2 und 5,5 in der Glocke noch frei von Alkali bzw. Chlor und $H^{\cdot}$ bleibt. Ist bei Fortgang der Elektrolyse die kathodische Alkalität bis auf $c\,a_2$ gestiegen, so bleibt nur ein sehr schmaler Streifen von den beidseitigen Elektrodenprodukten unberührt, in dessen Nähe zu beiden Seiten nur sehr geringe Konzentrationen von OH' bzw. Cl_2 und $H^{\cdot}$ sich befinden. Erst wenn die Alkalität am Glockenrande auf $c\,a_3$ gestiegen ist, begegnen sich etwas höhere Konzentrationen von Alkali und Chlor nebst $H^{\cdot}$ bei f. Ist die Gegeneinanderbewegung eine völlig ungestörte, so wird in f sich eine ganz schmale neutrale Zone befinden, die sehr schnell zu beiden Seiten in etwas stärker alkalische bzw. chlorhaltige saure Schichten übergeht. Erst in diesem Falle macht sich eine scharfe Grenzzone bemerkbar. Da die Alkalikonzentration stets stark die der anodischen Produkte zu überwiegen vermag, rückt sie weiter vor, z.B. bis g wenn auch infolge des Verbrauchs von Alkali langsamer als vorher. In der Kurvenzeichnung oben rechts in Figur 160 zeigt die Linie $e\,f$ den Weg der alkalischen, $h\,f$ den der chlorhaltigen sauren Grenzschicht, solange beide sich noch nicht begegnet haben, während $f\,g$ den Weg der schärfer sich abhebenden Grenzone bezeichnet. In Wirklichkeit hat diese immer eine gewisse geringe Ausdehnung, da ihre völlig störungsfreie Ausbildung praktisch kaum zu erreichen ist. Beim Fortschreiten der neutralen Zone längs $f\,g$ wird immer mehr aktiver Sauerstoff in der Umgebung der Anode und an der Grenzzone entstehen; die Lage f bezeichnet für die Grenzzone die für die Stromausbeute an Alkali und Chlor und für dessen Reinheit günstigste.



Figur 160.

Bei dem hier gedachten Betrieb mit ruhendem Elektrolyten verarmt, wie erwähnt, die Umgebung der Anode dauernd an Chlorid, und demgemäß wird, auch wenn die dem Felde *efh* entsprechende Schicht unveränderter Zusammensetzung verschwunden ist, die alkalische Zone in der Nähe der Grenze erheblich ärmer an Chlorid, als wenn eine der ursprünglichen Chloridkonzentration näher liegende in der Umgebung der Anode herrschte. Dadurch aber erlangt eine bestimmte OH'-Konzentration eine raschere Vorwärtsbewegung. Wird nun jetzt der Zulauf frischer Chloridlösung der ursprünglichen Konzentration begonnen, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche die Aufrechterhaltung der in diesem Augenblick im Kathodenraum herrschenden Alkalität erlaubt, so wird, bei allmählichem Stärkerwerden der Chloridlösung um die Anode und unterhalb derselben, die Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung der OH' in den obersten Schichten der alkalischen Zone vermindert: die neutrale Grenzschicht wird von der Anode wieder etwas abgedrängt, obgleich die OH'-Entladung an dieser und damit die hier entstehende $H^{\cdot}$-Konzentration sich erheblich vermindern. Erst



Figur 161.

wenn in der Umgebung der Anode eine konstante Chloridkonzentration sich wieder eingestellt hat, ist der stationäre Zustand im Anodenraum hergestellt und bleibt nun fast beliebig lange bestehen; erst ein starker Verbrauch der Anodenkohle vermag ihn schließlich zu stören.

Wie sich im stationären Zustande die Konzentrationsverhältnisse in der Glocke bei wechselnder Konzentration der zufließenden Chlorid- und der abfließenden Alkalilösung gestalten, zeigt folgende Aufstellung, welche bei mehrtägigen, mit 5 Ampere ($D_A = 0{,}048$, $D_q = 0{,}036$ Amp./qcm) bei 35° betriebenen Laboratoriumsversuchen erhalten ist [1]) (Fig. 161). Man erkennt, wie bei Benutzung stärkerer Chloridlösung, für welche die Zutropfgeschwindigkeit 44 ccm/Std. betrug, eine stärkere Alkalität zu erhalten ist als bei schwächerer, welche mit 84 ccm/Std. zufloß, und wie, der Theorie gemäß, im ersteren Falle der Abfall der Alkalität vom Glockenrande aus rascher geschieht als im zweiten, die neutrale Schicht aber in beiden Fällen etwa auf gleicher Höhe sich einstellt [2]); die Stromausbeute an Alkali war in beiden Fällen 91 %.

---

[1]) Im Dresdener Laboratorium ausgeführt 1911 von B. BAKKE.

[2]) Im D. R. P. 141 187 ist angegeben, daß für jedes in der Kathodenlösung zu gewinnende Prozent Alkali der Abstand der Anode vom Glockenrande mindestens 0,5 cm betragen müsse. Die obigen Ergebnisse lehren, daß, wie schon die theoretischen Erörterungen erwarten ließen, eine solche einfache Beziehung zwischen der Höhe der alkalischen Schicht und der Alkalikonzentration nicht allgemein besteht, sondern gewisse Grenzen der Chloridkonzentration, offenbar die technisch meist angewandten, zur Voraussetzung hat.

Unsere theoretischen Darlegungen haben uns für den stationären Zustand zu dem Schlusse geführt, daß er unter sonst gleichen Umständen unabhängig ist von der Strombelastung des Glockenquerschnittes, wobei diesem natürlich die Zuflußgeschwindigkeit anzupassen ist. So ergab [1]) eine 4,4-n-$NaCl$-Lösung, die auf eine 2,0-n-$NaOH$ elektrolysiert wurde, eine Stromausbeute von 84,4 bzw. 83,9 %, und die Einstellung der neutralen Schicht auf 2,8 bzw. 2,5 cm vom Glockenrande, wenn der Apparat mit 0,012 bzw. 0,018 Amp./qcm für den Glockenquerschnitt belastet war. Die Querschnittbelastung ist hierbei freilich verhältnismäßig niedrig. Eine einer größeren Belastung entsprechende größere Zuflußgeschwindigkeit des Elektrolyten und der dann bei lebhafterer anodischer Gasentwicklung heftigere Stoß der Gasblasen gegen die Lösung [2]) erschweren immer mehr eine ruhige Schichtenbildung und machen schließlich die schon mit Rücksicht auf die Badspannung gern vermiedene Anwendung höherer Stromdichten als etwa 0,04 bis 0,05 Amp./qcm beim Glockenverfahren unzweckmäßig.

Eine weitere wichtige Folgerung gestattet unsere Theorie für den Temperatureinfluß. Durch Steigerung der Temperatur erhöht sich die absolute Wanderungsgeschwindigkeit der OH'; in etwa dem gleichen Maße aber nimmt der spezifische Widerstand der Lösung ab, in unserer Formel (μ) bleibt also $r \cdot v$ von der Temperatur fast unabhängig und damit überhaupt die Geschwindigkeit, mit der OH' für gegebene Konzentrationsverhältnisse gegen die Anodenlösung vordringen, also die Schichtung in der Glocke. Dagegen nimmt die Konzentration der mit freiem Chlor gesättigten Lösung ab. Dadurch sollte die Stromausbeute sich verbessern; doch wird dies zum Teil wieder dadurch ausgeglichen, daß gesteigerte Temperatur die OH'-Entladung erleichtert. Daß eine Temperaturerhöhung tatsächlich beim Glockenverfahren den Gang der Erscheinungen kaum beeinflußt und hauptsächlich durch Verminderung der Spannung günstig wirkt, lehren folgende Versuche [3]), von denen die beiden ersten mit 5 Ampere ($D_A = 0{,}048$, $D_q = 0{,}036$ Amp./qcm) und 5,4-n-$NaCl$-Lösung ausgeführt wurden; die Acheson-Graphitanoden befanden sich dabei mit ihrer Unterseite 7 cm über dem Glockenrande, die Kathode 1 cm über diesem.

Temperatur in ° C	Alkalität	Chloridgehalt	Stromausbeute in %	Abstand d. neutralen Zone vom Glockenrande in cm	Anodengas		% $NaClO_3$ bezogen auf festes $NaOH$	Spannung in Volt
	der Kathodenlösung in Aequiv./l				% CO_2	% O_2		
11°	3,2	2,95	92,9	4,0	0,3	0,2	1,5	5,70
35°	3,2	3,00	91,4	3,7	0,5	0,2	0,95	4,45

Die beiden folgenden Versuche wurden derart durchgeführt, daß mit einer 4,3-n-$NaCl$-Lösung und 3,75 Amp. ($D_A = 0{,}036$, $D_q = 0{,}025$ Amp./qcm) zunächst insgesamt 4 Tage auf 2,50-n-$NaOH$ gearbeitet wurde, und alsdann durch Verminderung der Durchflußgeschwindigkeit 3,0-n-$NaOH$ einen Tag lang hergestellt wurde. Die Acheson-Graphitanode befand sich 5 cm über dem Glockenrande.

---

[1]) Versuch von R. Heusler.

[2]) Den Stoß der Gasblasen erkennt man in seiner Wirkung gut, wenn die Anode aus einem weitmaschigen Netz aus sehr dünnem Platindraht besteht; der unter sehr hoher Stromdichte von diesem entweichende Gasstrom bringt eine sich etwa einstellende Grenzfläche in wellenförmige Bewegung, durch welche die Schichtung in der Glocke allmählich ganz zerstört wird.

[3]) Von B. Bakke und R. Heusler.

Temperatur in °C	Alkalität der Kathodenlösung in Aequiv./l	Chloridgehalt der Kathodenlösung in Aequiv./l	Stromausbeute in %	Abstand d. neutralen Zone vom Glockenrande in cm	Anodengas $\%\,CO_2$	Anodengas $\%\,O_2$	$\%\,NaClO_3$ bezogen auf festes $NaOH$	Spannung in Volt
25°	2,50	2,21	87,4	2,8	0,3	0,5	1,1	4,4
	3,0	1,85		4,2	0,5	2,1		4,3
40°	2,50	—	85,4	2,6	1,4	0,1	2,6	3,6
	3,0	—		4,0	4,3	1,2		3,5

Die letzteren Versuche lehren im Vergleich mit den ersteren durch die aus der Zusammensetzung des Anodengases zu folgernde starke Vermehrung der OH'-Entladung und durch die Erhöhung des Chloratgehaltes im erhaltenen Alkali, daß bei zu geringer Entfernung der Anode von der neutralen Schicht durch gesteigerte Temperatur schon eine starke Vermischung von deren Grenzen eintritt durch die leichtere Beweglichkeit der Lösung und die Steigerung der Geschwindigkeit der freiwilligen Diffusion. Noch mehr ist dies bei 50° selbst unter den Bedingungen der auf die geringere Alkalität hinarbeitenden Versuche der Fall, eine scharf sichtbare, ausgeprägte Neutralzone bildet sich nicht mehr aus, sondern ein breiteres Band annähernd neutraler Lösung tritt an ihre Stelle. Diese Temperatur liegt daher schon über der, welche für das Glockenverfahren noch als zweckmäßig gelten darf; 35° bis 40° erscheinen dafür als die günstigsten Werte.

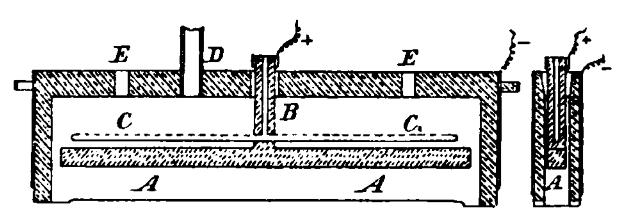
Man erkennt, daß alle diese theoretischen Ausführungen auch ohne weiteres auf die Erscheinungen beim Arbeiten mit wagerechten Diaphragmen zu übertragen sind, und mit gewissen Einschränkungen auch auf die senkrechten Diaphragmen mit strömendem Elektrolyten. Vergleicht man die Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen an der Billiter-Diaphragmenzelle (S. 747) mit den vorstehenden über das Glockenverfahren, so fällt vor allem auf, daß mit etwa 5-n-$NaCl$-Lösung bei jenem eine 3,0- bis 3,2-n-$NaOH$ noch mit 99% statt wie hier mit 91 bis 92% Stromausbeute zu erhalten ist, und daher dort für gleiche Chloridlösung und bei gleichem Abstande der Anode vom Glockenrande noch erheblich höhere Alkalitäten als 3-n-Lösungen mit über 90% Stromausbeute gewonnen werden konnten. Das ist der Fall, weil das Diaphragma aus pulverigen Stoffen seiner Struktur nach den Weg der OH' sehr verlängert und ihn zugleich sehr gut vor äußeren Erschütterungen schützt. So bleiben für eine gegebene Alkalität der Kathodenlauge in der Diaphragmenzelle die OH' über einen viel längeren Stromweg von der Anode entfernt als beim Glockenverfahren, trotzdem bei beiden der senkrechte Abstand zwischen Anode und Glockenrand der gleiche ist. Es kann dann dort auch eine höhere Alkalität erreicht werden, ohne daß die Chloridlösung an der Anode mehr Chlor aufnimmt, als eben ihrem bloßen Lösungsvermögen entspricht, während bei Ausbildung der neutralen Schicht beim Glockenverfahren ein Uebergreifen der beidseitigen Lösungen ineinander ohne erhebliche Steigerung des Elektrodenabstandes praktisch nicht zu vermeiden ist. Die gute Fernhaltung der OH' von der Umgebung der Anode hat dann für den Betrieb der Zelle mit wagerechtem Diaphragma zur weiteren Folge, daß man die Temperatur des Elektrolyten bis über 80° führen und deren günstige Wirkungen in bezug auf Spannungsverminderung und erhöhte Reinheit des Alkalihydrats ausnutzen kann, da eine Vermischung der chlorhaltigen Anodenlösung mit der alkalischen Lösung, welche das Diaphragma durchdringt, nicht zu befürchten ist. Dabei aber braucht man unter vergleichbaren Verhältnissen beim Glockenverfahren mit auf der Außenseite der Glocke angebrachter Kathode nicht weniger

Spannung als beim Diaphragmenprozeß; denn dort ist ein Teil der Spannung im Kathodenraume schon verbraucht, ehe der Strom an den Rand der Glocke kommt. Er muß also von der Kathode die *OH'* der Anode auf einer längeren Strecke entgegenführen als in der Diaphragmenglocke, in der Kathodenraum und Glockenrand fast unmittelbar zusammenliegen. Bei solchem Vergleich ist aber nicht außer acht zu lassen, daß die Vorteile des Arbeitens mit wagerechtem Diaphragma eben durch dieses und durch die auch bei großer Haltbarkeit nicht völlig zu beseitigenden Mängel der Diaphragmen und ferner die Vorteile des Heizens der Anodenlösung, dafern man sie technisch verwerten will, durch den dazu erforderlichen Dampf und die verwickeltere Gesamtapparatur erkauft werden, während zugunsten des Glockenverfahrens gerade seine große Einfachheit besonders ins Gewicht fällt.

Bringt man die Kathoden am Boden einer offenen Glocke an, so wird man, bei sonst unveränderter Anordnung, das mit außen an der Glocke befindlicher Kathode gewonnene Ergebnis mit verminderter Spannung erreichen. Wollte man die frühere Spannung auch jetzt aufwenden, so müßte man die Entfernung der Anode vom Glockenrande steigern und würde dadurch die mit offener Glocke zu erhaltenden Ergebnisse denen nähern, die mit liegendem Diaphragma erreichbar sind. Auf der anderen Seite werden sich die Erscheinungen dieser Arbeitsweise denen beim Glockenverfahren um so mehr nähern, je dünner die Diaphragmenschicht bei gegebener Durchflußgeschwindigkeit etwa durch die oben erwähnten, von der Firma Siemens & Halske eingeschlagenen Wege gehalten wird.

3. *Die Art der Ausführung des Aussiger Glockenverfahrens.*

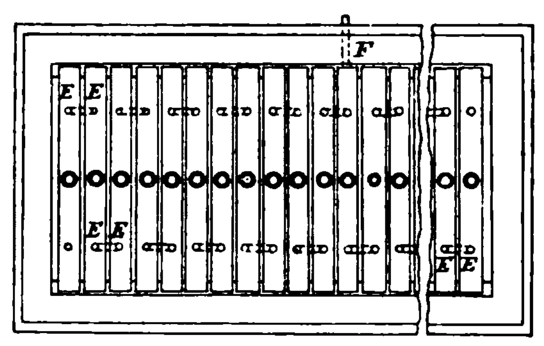
Die Ausführung, welche der Oesterreichische Verein fuer chemische und metallurgische Produktion dem Glockenverfahren gegeben hat, ist die folgende: Die Glocke, Figur 162 im Längs-, Figur 163 im Querschnitt, besteht aus einem schmalen, rechteckigen, oben geschlossenen, unten offenen Kasten, dessen senkrechte Außenwände aus Eisenblech bestehen. Nach innen sind sie mit Zement und dieser wieder mit Glasplatten ausgekleidet; die Decke der Glocke besteht aus Zement. Das Eisen wird mit der negativen Stromleitung verbunden. In der Glocke befindet sich, ihren Querschnitt nahezu ausfüllend, eine horizontal gestellte Kohlenanode *A*, welche die Gestalt eines starken Stabes hat und an den Rändern abgerundet ist, um dem wesentlich an ihrer Unterseite sich entwickelnden Chlor das Entweichen zu erleichtern. Getragen wird die Anode durch einen senkrecht gestellten, durch die Decke der Glocke hindurchgeführten Schaft *B*, welcher der Länge nach durchbohrt ist und hierdurch auch zur Laugenzuführung dient. Dieses Zuflußrohr setzt sich in zwei horizontale Rohre (C, C_1) fort, welche durch Oeffnungen an ihrer Oberseite die zufließende Chloridlösung sehr gleichförmig über die ganze Glocke verteilen. Die Anode läßt zwischen sich und der Glocke nur einen schmalen Raum, was deshalb wichtig ist, weil sonst die zufließende und die unter der Anode verarmte Lösung sich nicht genügend mischen. Außer dem beschriebenen Schaft der Anode trägt das Dach der Glocke die Gasentbindungsrohre *E*, welche im gleichen Bade von einer Glocke zur benachbarten führen, so daß in allen Glocken der gleiche Chlordruck herrscht. Eine mittlere Glocke jeden Bades trägt das Chlorableitungsrohr *D*.



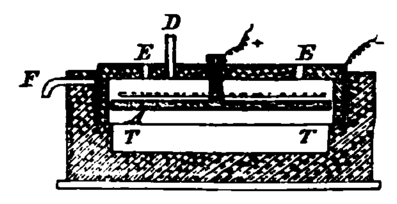
Figur 162. Figur 163.

Von derartig eingerichteten Glocken sind eine ganze Anzahl (22 bis 25 Stück), mit ihren Längsseiten nebeneinander gereiht und parallel geschaltet, zu einem Bade vereinigt (Fig. 164 in der Aufsicht, Fig. 165 im Querschnitt). Dessen äußere Wände bestehen aus Zement, und an einer von diesen befindet sich der gemeinsame Alkaliablauf *F*, während von dem gesamten Zulauf der (wohl zweckmäßig zuvor von Sulfaten bzw. Kalk und Magnesia befreiten) Lauge für jede Glocke ein besonderes Rohr abgezweigt sein muß. Die äußeren Längswände sind an einer Stelle (*T* in Fig. 165) treppenartig abgesetzt und tragen hier die Schmalseiten der Glocken, unter welchen ein beträchtlicher freier Raum gelassen ist.

Das Vorhandensein eines solchen ist für ungehinderten Uebertritt der Stromlinien von den Kathoden in die Glocken von Wichtigkeit, wenngleich eine im Verhältnis zur Glocke so große Tiefe, wie es die Figur 165



Figur 164.



Figur 165.

zeigt, kaum erforderlich scheint. Dagegen ist es für den gleichen Zweck von Bedeutung, daß auch zur Seite der Kathoden der für den Stromdurchtritt verfügbare Raum die Strombahn nicht allzu sehr einschnürt; die Zwischenräume zwischen den einzelnen Glocken dürfen daher nicht zu schmal sein, wenn man mit einem Mindestmaß von Spannung auskommen will.

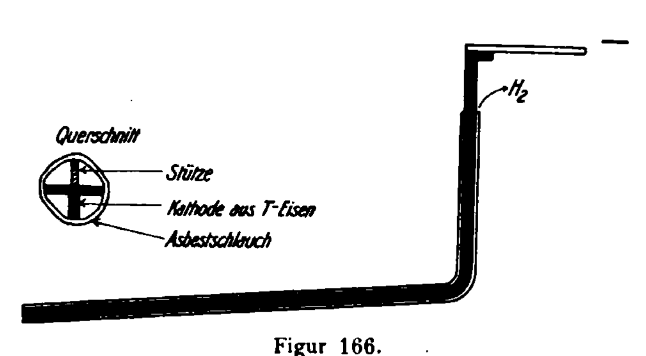
Die Anordnung der Kathoden an der Außenwand der Glocke bedingt auch ihre Form. Würde diese so breit und lang sein, wie die mit liegendem Diaphragma arbeitende Glocke, so würden die Stromlinien sich ganz unregelmäßig über den Querschnitt der Glocke verteilen, an ihrem Rande würden sie am dichtesten verlaufen, während der viel weitere Weg nach der Mitte solcher Glocke nur von wenigen Stromlinien durchlaufen würde. Außer einem erheblichen Mehrverbrauch an Spannung würde dies den Nachteil haben, daß die für das Verfahren so wichtige Schichtung nur unregelmäßig oder gar nicht zustande käme. Um eine tunlichst gleichförmige Verteilung der um den Glockenrand herum in die Glocke eintretenden Stromlinien zu erzielen, empfiehlt es sich, den Wegunterschied zwischen den Randteilen und der Mitte der Glocke möglichst gering zu machen. Durch Anwendung schmaler, rechteckiger Glocken wird dies unter günstigster Raumausnutzung am besten erreicht. Da sich die Einrichtung einer einzigen, sehr langgestreckten Glocke, wie sie zur Aufnahme der technisch zu verwendenden Stromstärken erforderlich wäre, aus konstruktiven Gründen nicht empfiehlt, hat man statt dessen, wie schon erwähnt, eine größere Zahl einzelner kürzerer Glocken in Parallelschaltung zu einem Bade vereinigt. Die Belastung des einzelnen Bades beträgt 500 Ampere, d. h. bei 22 Glocken etwa 23 Ampere für jede Glocke, etwa 0,03 Amp./qcm für den Glockenquerschnitt. Die Spannung am Bade ist dabei, wenn dieses neu ist, auf 3,8 Volt zu halten und steigt bei sehr alten Bädern auf 4,2 Volt; im Mittel übersteigt sie nicht 4,0 Volt bei Anwendung der weiter unten zu nennenden Chloridkonzentrationen. In der Aussiger Fabrik arbeitet eine etwa 5000-pferdige Anlage, welche weit über 30 000 Glocken erfordert. Das hiergegen erhobene Bedenken, die gleichmäßige, langsame Laugenzuführung müsse bei der großen Zahl von Zufluß-

stellen viele Arbeitskräfte erfordern und könne leicht zu Störungen führen, wird gegenstandslos durch eine sehr einfache Vorrichtung zur selbsttätigen Laugenverteilung, welche die Fabrik aber geheim zu halten wünscht.

Der besondere Vorzug des Verfahrens liegt im Ausschluß jedes Diaphragmas; die Dauerhaftigkeit der Bäder ist allein bedingt durch die der Acheson-Graphitanode, welche, soweit die heutigen Erfahrungen reichen, sich auf 8 bis 10 Jahre schätzen läßt; die früher angewandten Anoden aus amorpher Kohle hielten günstigenfalls 1¼ Jahr. Die benutzten Chloridlösungen sind für 15° fast gesättigt. Bei Chlornatrium sind sie über 5,4-normal und liefern eine durch *NaOH* 3,0-normale Lösung mit 92 bis 89 % Stromausbeute, je nachdem die Bäder neu oder schon älter sind. Da gesättigte Chlorkaliumlösung von 15° nur etwa 3,7-normal ist, wird aus ihr mit der gleichen Ausbeute eine durch *KOH* nur 2,1-normale Lösung erhalten[1]). Damit stimmen die oben angegebenen, im Kleinen erhaltenen Ergebnisse bestens überein.

4. *Das Billitersche Glockenverfahren*[2]).

Die Anbringung der Kathoden an der Außenseite der Glocken ist, wie oben schon erwähnt, für das Glockenverfahren nicht unbedingt erforderlich; bei geeigneter Anordnung können sie auch unter den Anoden angebracht werden. J. Billiter hat dies folgendermaßen erreicht: Die Kathode besteht aus einer Reihe rostartig nebeneinander gelegter T-Eisen, deren eines in seiner Seitenansicht und in seinem (in vergrößertem Maßstabe gezeichneten) Querschnitt Figur 166 zeigt. Sie sind in ihrem unteren Teile mit schwacher Neigung (1 : 50) nach oben gerichtet und auf ihrer ganzen im Bade liegenden Strecke mit einem an seinem unteren Ende verschlossenen Schlauch aus einem für Flüssigkeit gut durchlässigen Asbestgewebe überzogen. Damit dieser nicht auf den Kathoden aufliegt, wird ihm durch einen zwischen der Oberseite der Kathode und der Schlauchwand eingespannten Steg aus Asbest und Zement die zur leichten Ableitung des Wasserstoffs erforderliche Röhrenform gegeben. Diese Asbesthüllen sollen keineswegs als Diaphragma die an der Kathode entstehende Alkalilösung zurückhalten, sondern vielmehr, dank ihrer hohen Durchlässigkeit, diese möglichst bald in den umgebenden Elektrolyten übertreten lassen; ihre Aufgabe ist nur, den Wasserstoff abzuleiten, der aus dem oberen senkrecht gestellten Teile in Sammelrohre geführt werden kann.



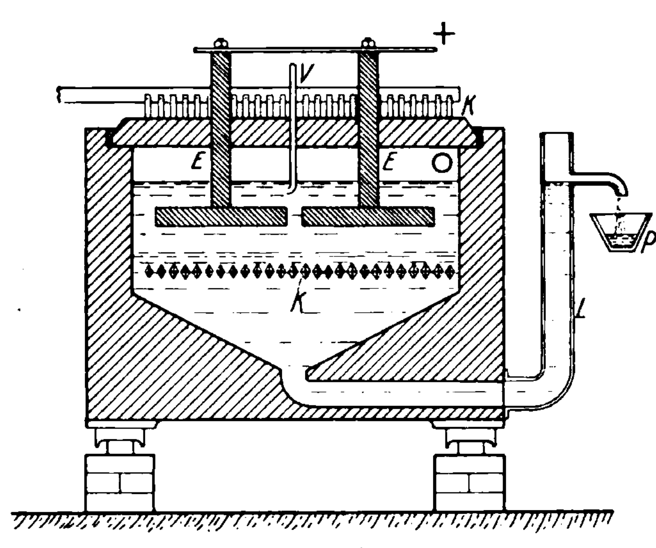
Figur 166.

Die übrige Anordnung der Zelle zeigt wenigstens schematisch Figur 167, die einen Querschnitt durch die unteren Teile der Kathodenstäbe und parallel zu deren oberen Teilen darstellt. Einer besonderen Glocke bedarf es hier eben-

[1]) Diese Angaben verdanke ich der freundlichen Mitteilung von Herrn Direktor R. Brandeis. Die in der Literatur zu findende Angabe, daß die Ausbeute, mit der die genannte Alkalität erhalten wurde, nur 85 % betrage, bezieht sich auf das Verhältnis des Gewichts der festen, verkaufsfertigen Ware zur Strommenge. Da bei den Operationen nach der Elektrolyse Materialverluste unvermeidlich sind, ist diese Zahl mit den über andere Verfahren gemachten Angaben nicht ohne weiteres vergleichbar.

[2]) J. Nussbaum, Oesterr. Chem.-Ztg. 1912, Nr. 16; J. Allmand, Trans. Faraday Soc. 9, 4 (1913); J. Billiter, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen. Halle, bei W. Knapp, 1912, Teil II, S. 172 u. ff.

sowenig wie bei der Zelle mit liegendem Diaphragma: das aus Beton hergestellte ganze Bad bildet die Glocke; nur auf der hinter dem in Figur 167 gezeichneten Querschnitt liegenden Seite der Zelle ist eine senkrechte Wand angebracht, welche zwischen sich und der äußeren Badwand eine schmale Tasche bildet zur Aufnahme der senkrecht nach oben gerichteten Teile der Kathode *K*; durch Oeffnungen im unteren Teile dieser Wand sind die die Kathoden umgebenden Asbestschläuche geführt. Die Abdeckung der Zellen geschieht durch Zementdeckel, welche die Stromzuführungen der Anoden *E* und das Zuflußrohr V für frische Lösung tragen, während durch die unter dem Deckel erkennbare Oeffnung das Chlor entweicht. Die unter der Kathode sich ansammelnde Alkalilauge fließt durch das Ueberlaufrohr *L* in die Sammelrinne *P*.



Figur 167.

Die bis 1911 in Betrieb genommenen Bäder dieser Art sind als Einheiten für 1200 Ampere gebaut; bei einer Stromdichte an den wieder aus Acheson-Graphit bestehenden Anoden von etwa 0,017 Amp./qcm beträgt bei gewöhnlicher Temperatur die Badspannung 4 Volt, was — im Einklang mit der verhältnismäßig großen Höhe der Bäder — auf eine ziemlich beträchtliche Entfernung der Anode von der Kathode schließen läßt. Wohl dadurch ist es hier auch möglich, durch Einbau einer Heizvorrichtung, wie sie bei der Billiterschen Diaphragmenzelle beschrieben wurde, die Badtemperatur bis auf etwa 85° zu steigern und so die Spannung auf etwa 3,1 Volt herabzusetzen. Bei Zufluß gesättigter Chlornatriumlösung wird eine etwa 3-*n*-Natronlauge mit etwa 92% Stromausbeute gewonnen. Die Ergebnisse sind also in letzterer Hinsicht nicht ganz so günstig wie bei der Zelle mit liegendem Diaphragma, was nicht wundernehmen darf, da hier wieder, wie bei jedem Glockenverfahren, leichter eine geringe Vermischung der Schichten eintreten kann. Ein Vorteil vor dem Diaphragmenverfahren ist es dagegen, daß Betriebsunterbrechungen hier nicht so störend sind wie dort; denn dort muß in solchem Falle durch sofortiges Ablassen des Bäderinhaltes die Lösung verhindert werden, stromlos durch das Diaphragma zu tropfen, während hier nur der Zufluß neuer Lauge abgestellt zu werden braucht, und die Strömung im Zelleninhalt dann sofort von selbst aufhört. Ferner ist bei der Glockenanordnung nicht so sorgfältig auf hohe Reinheit der zufließenden Lösung von Kalk und Magnesia zu sehen, welche beim Verfahren mit wagerechtem Diaphragma allmählich dessen Durchlässigkeit sehr gefährden würden, während sie für die sehr porösen Schläuche der Kathoden, soweit sie sich auf ihnen niederschlagen, ohne Belang sind. Gegenüber dem Aussiger bietet das Billitersche Glockenverfahren den Vorteil, daß es unnötigen Spannungsverbrauch und die Benutzung einer großen Zahl von kleinen Einheiten vermeidet; sein Nachteil besteht darin, daß es in seinem Ergebnis ganz von der Haltbarkeit der die Kathode umhüllenden Asbestschläuche abhängt.

e) Das Quecksilberverfahren[1].

α) Theorie der Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathoden.

Von den zur Gewinnung von Alkali und Chlor betriebenen Verfahren der Alkalichloridelektrolyse ist das Quecksilberverfahren vom Standpunkte der Theorie das einfachste. An einer Quecksilberkathode werden hier die Alkalikationen unter Bildung von Alkaliamalgam entladen; der elektrolytische Vorgang ist hier also das Analogon desjenigen bei der Elektrolyse, z. B. von Zinkchlorid- oder Nickelchloridlösungen; die Verwickelungen, welche sonst durch das an der Kathode auftretende Alkali entstehen, fallen fort. Elektrolysiert man eine neutrale, starke Alkalichloridlösung mit einer Platinanode und einer Quecksilberkathode, welche der Natur des Quecksilbers gemäß horizontal und unter der parallel mit ihr angeordneten Anode liegt, so entsteht an jener, wenn man wieder von dem sehr geringfügigen Auftreten von Sauerstoff und freier Salzsäure absieht, Chlor und an dieser Alkaliamalgam in theoretischer Ausbeute. Allerdings gelangt auch bald gelöstes Chlor an die Kathode und kann hier zu dem Nebenvorgange

$$Cl_2 + 2\ominus \rightarrow 2\,Cl'$$

Anlaß geben. Da aber Chlor in starker Chloridlösung nur wenig löslich ist, kann man durch Anwendung einer hohen kathodischen Stromdichte von etwa 0,1 Amp./qcm die durch diesen Vorgang bedingten Stromverluste[2]) auf wenige Prozente beschränken, während sie bei wesentlich niedrigeren Stromdichten sehr beträchtlich werden. Auch eine zu lebhafte Bewegung der Anodenlauge gegen die Kathode erhöht, wie zu erwarten, diese Stromverluste.

Die Entstehung der Alkaliamalgame an der Kathode bedingt, daß die Zersetzungsspannung beim Quecksilberverfahren höher liegt als bei den anderen, Eisenkathoden anwendenden Arbeitsweisen. Das Potential eines Kaliumamalgams mit 0,2 % *K* beträgt bei 25° gegen 0,2-*n*-*KOH* $-2\,206$ Volt[3]), das eines Natriumamalgams mit 0,2 % *Na* gegen 0,2-*n*-*NaOH* $-2{,}199$ Volt[4]), woraus sich mit Hilfe des Chlorpotentials $+1{,}367$ Volt für die zur Bildung von Alkaliamalgamen der genannten Konzentration erforderliche Zersetzungsspannung 3,57 bzw. 3,56 Volt berechnet, während die in 3-*n*-*KCl*-Lösung zwischen Quecksilberkathode und Platinanode eben für Stromdurchgang, also zur Erzeugung eines ganz verdünnten Amalgams und einer kleinen Konzentration gelösten Chlors, erforderliche Spannung zu 3,1 Volt gefunden ist[3]).

Das elektrolytisch erzeugte Alkaliamalgam verweilt wegen seines geringeren spezifischen Gewichts in den der Oberfläche zunächstliegenden Schichten der Kathode. Da nun Kalium und Natrium große Neigung haben, mit Kristallquecksilber in den Verbindungen KHg_{12} bzw. $NaHg_4$ [5]) zu kristallisieren, von denen erstere 1,60 % *K*, letztere 2,80 % *Na* enthält, so wird ein Alkaliamalgam von 1 % Alkalimetall schon dickflüssig, ein solches von 1,5 bis 2 % aber schon fest.

---

[1]) R. Lucion, Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden, Halle 1906, bei W. Knapp; R. Taussig, Z. Elektroch. **15**, 658 (1909); R. Taussig bei P. Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Braunschweig 1916, bei Fr. Vieweg & Sohn, Bd. II, 101—178.

[2]) F. Glaser, Z. Elektroch. **8**, 552 (1902); M. Le Blanc und C. Cantani, ebenda **11**, 609 (1905).

[3]) G. N. Lewis und F. C. Keyes, Jour. Am. Chem. Soc. **34**, 119 (1912).

[4]) G. N. Lewis und Ch. A. Kraus, ebenda **32**, 1459 (1910); vgl. auch M. Le Blanc, Z. phys. Ch. **5**, 473 (1890); F. Haber und M. Sack, Z. Elektroch. **8**, 245; M. Reuter, ebenda **8**, 801 (1902).

[5]) A. Schüller, Z. anorg. Ch. **40**, 385 (1904); R. Kremann und K. Battig, Z. f. Metallk. **12**, 414 (1920).

Die Entstehung festen Alkaliamalgams auf dem Quecksilber würde dessen weitere Beladung mit Alkalimetall verhindern und, ganz wie es sonst an starren Metallkathoden geschieht, zur Erzeugung von Alkalihydroxyd im Elektrolyten und zur Wasserstoffentwicklung führen. Man muß aus diesem Grunde und auch im Hinblick auf die Wechselwirkung des Amalgams mit gelöstem Chlor eine zu starke, jedenfalls aber eine an 1 % herankommende Anreicherung des Alkalimetalles in den oberen Schichten der Kathode vermeiden und daher das Quecksilberverfahren so betreiben, daß das Quecksilber an der Kathode nur kurze Zeit verweilt, also in raschem, der Stromdichte angepaßtem Flusse durch die elektrolytische Zelle geführt wird[1]). Nach deren Verlassen wird ihm dann mittels Wassers das Amalgam wieder entzogen, indem es unter Wasserstoffentwicklung in Alkalihydroxyd und Quecksilber verwandelt wird; das Quecksilber wird zur Kathode zurückgeführt.

Ganz bleibt freilich auch bei solcher Arbeitsweise die freiwillige Ein-Wirkung des Amalgams auf das Wasser des Elektrolyten bzw. die unmittelbare Entladung von $H^{\cdot}$ an der Quecksilberkathode nicht aus; sie läßt sich aber in sehr engen Grenzen halten. Gesteigert wird ihre Geschwindigkeit durch Temperaturerhöhung; doch bedingt diese, die angesichts der erforderlichen hohen Stromdichte nicht zu vermeiden ist, keine größeren Ausbeuteverluste durch den Amalgamzerfall, solange sie Beträge von 50° bis höchstens 60° nicht übersteigt. Temperaturen von 70 bis 75° sind dagegen unter allen Umständen zu vermeiden[1]).

In besonders hohem Maße besteht aber die Gefahr der Wasserstoffentwicklung, wenn auch nur sehr kleine Mengen elektrisch leitender und vom Quecksilber nicht gelöster Stoffe auf seine Oberfläche gelangen und durch ihre geringe Ueberspannung die Wasserstoffentwicklung besonders begünstigen. Dies kann eintreten, wenn der Elektrolyt Eisenverbindungen enthält. Besonders groß wird erfahrungsgemäß die durch diese und ihre Reduktion zu Metall hervorgerufene Gefährdung, wenn zugleich im Elektrolyten Kalk- und Magnesiasalze vorhanden sind[2]). Allerdings sind die Potentiale von Calcium- und Magnesiumamalgam etwas negativer als die der Alkaliamalgame[3]), und kleine Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen im Elektrolyten werden daher für das Quecksilberverfahren ohne Belang sein. Beschickt man aber dieselbe Lösung mit immer frischem Salz, so müssen sich diese Verunreinigungen anreichern, und es kann dann sehr wohl der Fall eintreten, daß auch Calcium- bzw. Magnesiumhydroxyd entstehen, zumal, wie die Beobachtung gezeigt hat, die Gegenwart von Magnesiumsalzen die Bildung von Calciumamalgam erschwert[4]). Scheiden sie sich bei Gegenwart von kleinen Mengen von Eisensalzen ab, so können sie die Ausflockung von Eisenhydroxyd fördern, es auf die Kathode führen und dadurch die Entstehung von metallischem Eisen besonders begünstigen. Genauere Untersuchungen hierüber liegen noch nicht vor. Man wird, um diese Störungen und auch die durch die Entstehung von Calcium- und Magnesiumhydroxyd entstehenden Verluste in der Alkaliausbeute zu verhüten, $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ durch Sodazusatz niederschlagen, ehe man die Chloridlösung zur Elektrolyse bringt; dabei wird auch das in ihr vorhandene Eisen als $Fe(OH)_3$ abgeschieden. Ein anderer Fremdstoff, der die Wasserstoffentwicklung fördert, kann in Gestalt von Kohlen- oder Graphitteilchen auf die Quecksilberoberfläche gelangen, wenn die Anoden aus diesen Stoffen bestehen und über der Kathode angeordnet sind. Denn ein Angriff der Anoden bleibt, zumal bei der hohen Stromdichte des Queck-

---

[1]) Vgl. R. Taussig, a. a. O., S. 110—113.
[2]) J. W. Walker und Ch. S. Paterson, Trans. Am. Electroch. Soc. **3**, 185 (1903).
[3]) M. Le Blanc, a. a. O.; vgl. auch W. Kettenbeil, Z. anorg. Ch. **38**, 213 (1904).
[4]) H. S. Lukens und E. F. Smith, Jour. Am. Chem. Soc. **29**, 1455 (1907).

silberverfahrens, nicht aus und ist, wie wir wissen, stets von einem an Umfang immer schneller fortschreitenden Zerfall der Kohlen bzw. des Graphits begleitet. Diese Störungen lassen sich daher nur vermeiden, wenn man statt Kohlenanoden solche aus Platin anwendet, oder durch besondere Konstruktion der Zelle jene nicht über dem kathodischen Quecksilber anbringt.

Durch letztere Maßnahmen wird bei reiner Alkalichloridlösung und bei geeigneter Stromdichte und Temperatur der günstigste Verlauf des Quecksilberverfahrens erzielt. Bei Benutzung von Platinanoden kann es so geleitet werden. daß sich dem Anodengase nicht mehr als 0,2 % Wasserstoff beimischt, während mit Graphitanoden, die über dem Quecksilber liegen, dieser Betrag auf 2,5 bis 3 % steigt. Wesentlich höhere Wasserstoffmengen, wie z. B. 5 %, entsprechen keinem normalen Verlaufe der Elektrolyse mehr. Treten sie aber auf, so bedingen sie, zumal bei Belichtung der Zellen oder der Chlorleitungen oder unter dem katalytischen Einfluß von Platin, die Gefahr von Chlorknallgasexplosionen, durch welche in der Tat das Quecksilberverfahren im Anfange seiner Entwicklung bzw. in neu errichteten Anlagen mehrfach zu leiden gehabt hat. Aber auch wenn solche Explosionen ausbleiben, können Chlor und Wasserstoff sich langsam vereinigen, und das entstehende Salzsäuregas kann bei der Chlorkalkdarstellung störend wirken. Hierzu kommt, daß in dem Maße, wie kathodisch Wasserstoff sich entwickelt, auch freies Alkali im Elektrolyten entsteht, welches alsbald bei der großen Nähe der Anode Hypochlorit und Chlorat geben und die anodische Sauerstoffentwicklung, also bei Graphitanoden auch deren chemischen Angriff und mechanischen Zerfall, befördern muß.

Diese Umstände haben es veranlaßt, daß das Quecksilberverfahren vielfach mit Platinanoden betrieben wird. In solcher Ausführungsform haben wir es mit der elegantesten und saubersten Art der Alkalichloridelektrolyse zu tun, da man hierbei einerseits hochreines Chlor, andererseits aus dem Amalgam ganz chloridfreies und auch sonst reines Alkalihydroxyd gewinnt. Man erkauft diese Vorteile freilich einerseits durch erhöhte Anlagekosten, wie sie die hohen Preise von Quecksilber und von Platin bedingen, andererseits durch den Mehrbedarf an Spannung, welche an den gewöhnlich in Gestalt weitmaschiger Netze aus dünnem Draht benutzten Platinanoden bei den hier besonders hohen Stromdichten noch um mindestens 0,5 Volt, leicht bis 1 Volt höher liegt als an Kohlen, so daß zwischen Quecksilber und Platin mit einer Polarisationsspannung von mehr als 4,0 Volt zu rechnen ist. Die dabei zu gewinnende Stromausbeute ist dagegen eine sehr gute und kann an Platinanoden auf 92 bis 95 % gebracht werden. Wegen seines hohen Energiebedarfes ist man bestrebt gewesen, das Quecksilberverfahren an Stellen billiger Kraft, insbesondere mit Wasserkraft, zu betreiben.

Die hohe Stromdichte, welche es braucht, bedingt außer der schon erwähnten Steigerung der Elektrolyttemperatur ferner, daß die Chloridlösung zwischen den Elektroden durch die schnelle gleichzeitige Abgabe von $Na^{\cdot}$ und Cl' verhältnismäßig rasch in ihrem Salzgehalt herabgeht, zumal zur Verminderung des Badwiderstandes die Anoden der Kathode sehr genähert werden, das elektrolysierte Lösungsvolumen also klein gehalten wird. Um eine schon mit Rücksicht auf die Badspannung unliebsame, größere Konzentrationsverminderung des Elektrolyten zu vermeiden, wendet man für diesen eine möglichst starke, annähernd gesättigte Chloridlösung an und läßt sie im raschen Strome die Elektrolysierzellen durchfließen und sich außerhalb derselben wieder mit frischem Salze sättigen. Die dabei vom Elektrolyten aufgenommenen Chlormengen bedingen Verluste in der Alkaliausbeute; Steigerung der Temperatur und des Chloridgehalts der Lösung vermindern sie. Man kann sie noch weiter herabdrücken, wenn man außerhalb der Zelle einen Luftstrom durch die Lösung leitet; auch zur Entfernung des Chlors aus den Zellen selbst wendet man diese Maß-

regel mehrfach an und verbessert damit die Stromausbeute. Da man bei Benutzung mechanischer Chlorkalkapparate sowieso das Chlor gern mit Luft verdünnt, ist diese Maßnahme für eine solche Weiterverarbeitung des Chlors keineswegs störend.

Weiter hat die Höhe der Stromdichte für das Quecksilberverfahren zur Folge, daß die Einheiten der Apparatur hier die größten sind, welche die technische Alkalichloridelektrolyse überhaupt anwendet: Die Belastung des einzelnen Apparates steigt bis zu 12000 Ampere und mehr, wodurch die Zahl der Einzelapparate für eine bestimmte Leistung vermindert, der Betrieb und seine Ueberwachung vereinfacht wird.

Für die Herstellung der Apparate verlangt die Benutzung von Quecksilber sorgfältigste Abdichtung und hohe Glätte aller mit ihr in Berührung kommenden Wände. Anderenfalls treten durch Eindringen des Quecksilbers in feine Ritze oder durch Emulgierung und Verschmieren von Quecksilber an rauhen Stellen sehr bedeutende Quecksilberverluste ein. Sehr dichter Schiefer oder gestampfter und gut geglätteter Beton genügen diesen Anforderungen.

Das Amalgam, welches mit dem die Zelle durchströmenden Quecksilber die Zelle verlassen hat, muß außerhalb dieser durch Einwirkung von Wasser in Alkalihydrat und freies Quecksilber zerlegt werden. Dieser Vorgang kann sich lediglich auf Kosten der freien chemischen Energie des Systems freiwillig, also rein chemisch, abspielen, tut dies aber mit außerordentlicher Langsamkeit, worauf ja gerade das Quecksilberverfahren beruht. Will man ihn bei der Amalgamzersetzung benutzen, so muß er daher beschleunigt werden. Das kann geschehen, wenn man das Amalgam unter Wasser mit einem weniger unedlen Metalle berührt. Dadurch schließt man ein galvanisches Element kurz, in welchem das Amalgam die Lösungselektrode ist, und am edleren Metalle sich der Wasserstoff, und zwar leichter als am Quecksilber, entwickelt. Als letzteres darf man nicht jedes beliebige Metall wählen, sondern nur ein solches, welches sich nicht oder nur ganz unbedeutend mit Quecksilber amalgamiert und in ihm löst. Dieses Verhalten kommt dem Eisen zu. Es folgt also daraus, daß man gut tut, die Amalgamzersetzung durch Wasser bei Gegenwart von Eisen vorzunehmen. Freilich ist auch das Eisen unter Umständen amalgamierbar. Dies ist um so leichter der Fall, je geringer der Kohlenstoffgehalt des Eisens ist; an Gußeisen zersetzt sich daher Alkaliamalgam weit schneller als an Schmiedeeisen. Eine außerordentliche Beschleunigung erfährt die Zersetzung an Eisen, welches mit Molybdän, Wolfram, Vanadium oder Tantal legiert ist, dadurch, daß dabei diese Metalle spurenweise in die alkalische Lösung übergehen und sich daraus in sehr feiner Verteilung auf dem Amalgam niederschlagen[1]); dadurch bilden sich hier zahlreiche kleine Lokalelemente, deren innerer Widerstand klein ist, und an deren positiven Polen die Ueberspannung des Wasserstoffs auch nur gering ist, deren Gesamtwirkung auf die Amalgamzersetzung daher weit größer ist als die des einen großen Elements: Amalgam/Alkalilauge/Eisen. Ob diese Erscheinung zur Beschleunigung der technischen Amalgamzersetzung nutzbar gemacht werden kann, hängt davon ab, ob es gelingt, jene feinen Metallniederschläge wieder vollständig vom Quecksilber zu entfernen, bevor es in die Elektrolysierzellen zurückkehrt; anderenfalls würde hier ihre zersetzende Wirkung weiter vor sich gehen und die Amalgamanreicherung vereitelt oder stark beeinträchtigt, die Wasserstoffentwicklung dagegen gefördert werden.

Die Geschwindigkeit der Aussendung der Alkaliionen aus dem Amalgam kann man aber andererseits auch wie bei jedem nicht passivierbaren Metalle

---

[1]) M. Helbig, D. R. P. 275047; Erich Mueller und A. Riedel, Z. Elektroch. **26**, 104 (1920).

dadurch regeln, daß man eine besondere Strombahn zu Hilfe nimmt und in ihr, etwa gegenüber einer Kathode aus Eisen, das Amalgam zur Anode macht, es also elektrolytisch zerlegt. Dadurch wird seine Zersetzung hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit nicht mehr dem durch den inneren Widerstand des galvanischen Elementes gebremsten Walten der ihr innewohnenden Triebkraft überlassen, sondern einer fremden Kraft unterworfen, in deren Regelung sowie in der des Widerstandes ihrer Strombahn Mittel zur willkürlichen Beeinflussung von dieser Geschwindigkeit gegeben sind. Darin liegt ja der alleinige Unterschied in der rein chemischen und der elektrolytischen Art der Ausführung eines und desselben Vorganges.

Schaltet man Alkaliamalgam etwa in Alkalilauge einer Eisenelektrode entgegen, so bilden sie bei äußerem Kurzschluß, also freiwilliger Stromabgabe, ein galvanisches Element, in welchem das Amalgam negativ ist. Polarisiert man aber durch äußere Stromzufuhr in diesem System das Alkaliamalgam anodisch, so ändert ein stärkeres Amalgam bei sehr kurz dauernder Polarisierung zwar sein Potential nur sehr wenig[1]). Bei etwas längerer Polarisierung hingegen kehrt sich, zumal für schwache Amalgame, je nach der Stromdichte mehr oder weniger bald die Potentiallage der Elektroden gegeneinander um, geht aber bei Stromöffnung schnell wieder in die frühere zurück. Dies rührt daher, daß an der Oberfläche eines an Alkalimetall nur armen Quecksilbers bei Polarisierung mit höherer Stromdichte eine starke Konzentrationsverminderung des Amalgams eintritt, welche Zeit braucht, sich auszugleichen, und wenn diese nicht gegeben ist, nur durch stärkere anodische Polarisierung zu genügend rascher Aussendung des Alkalimetalles gezwungen werden kann. Geht dessen Konzentration in der Quecksilberoberfläche immer weiter zurück, so führt fortgesetzte Stromzufuhr schließlich unter starkem Anstieg des Anodenpotentials zur Aussendung von Quecksilberionen und zur Abscheidung von Quecksilberoxydul in der alkalischen Lösung. Dieses Verhalten des Alkaliamalgams ist, wie wir sehen werden, von großer Bedeutung. Es zeigt auch, daß durch Bildung eines galvanischen Elementes, in welchem das Amalgam durch einen äußeren Kurzschluß mit einer Eisenelektrode verbunden ist, auch wenn dessen innerer Widerstand sehr verkleinert wird, keineswegs eine gegebene Amalgammenge ohne weiteres mit großer Geschwindigkeit weitgehend zerlegt werden kann. Denn stets würde sehr bald die Konzentration des Alkalimetalls in der obersten Schicht des Quecksilbers sich stark verringern, damit die Spannung des Elementes sehr klein werden, und der Stromzufluß im Stromkreise wesentlich durch die Geschwindigkeit bedingt sein, mit der das Alkalimetall an der Quecksilberoberfläche sich erneuert. Nur durch sehr große Ausdehnung der vom Amalgam bedeckten Fläche und gleichzeitige gründliche Durchrührung des Amalgams könnte man die Betätigung des gedachten galvanischen Elementes zu einer dauernd lebhaften machen. Will man die Zersetzung verdünnten Amalgams durch Berührung mit Eisen so stark wie möglich beschleunigen, so muß man also für tunlichst innige Berührung und energische Gegeneinanderbewegung beider sorgen, um einerseits den inneren Widerstand des Elementes so klein wie möglich zu halten und andererseits seine Polarisation zu vermeiden, indem auf solche Weise die Verarmung des Amalgams in seinen äußersten Schichten möglichst schnell wieder ausgeglichen wird.

Die Technik benutzt mehrere Ausführungsweisen des Quecksilberverfahrens. In der Art der Durchführung der Elektrolyse stimmen sie im wesentlichen überein, bis auf die in der Verwendung von Platin- bzw. Graphitanoden begründeten Abweichungen. Ihre Hauptunterschiede beruhen darauf, ob sie die Erzeugung und die Zersetzung des Amalgams im gleichen Apparat oder

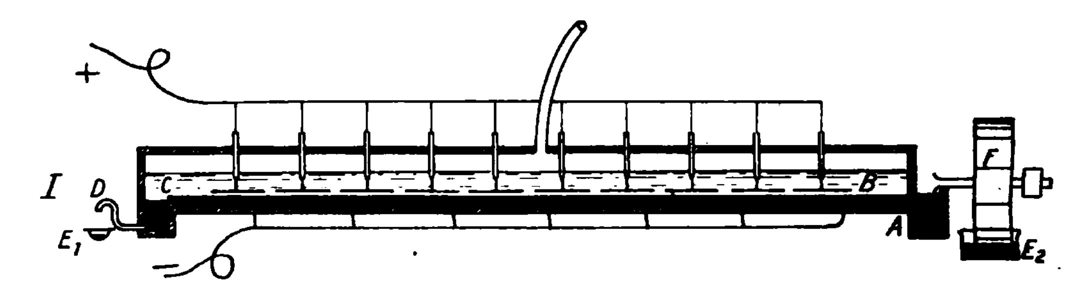
[1]) M. Le Blanc, Z. Elektroch. **17**, 677 (1911).

in getrennten Apparaten ausführen, und ob sie für die letztere die rein chemische oder die elektrolytische Arbeitsweise benutzen.

β) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams in getrennten Apparaten.

Ein Apparat, in welchem das Quecksilberverfahren in seiner einfachsten Gestalt durchgeführt wird, ist derjenige der Firma Solvay & Co.[1]; er wurde schon 1900 in Jemeppes in Belgien und in einer russischen Fabrik in Anlagen von je 1500 PS betrieben[2]. Später sind die Anlagen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Bruening in Gersthofen am Lech (3000 PS) und solche in Brescia in Italien (2000 PS) dazu gekommen; doch haben erstere nach längerem Betriebe diese Arbeitsweise zugunsten des Billiterschen Diaphragmenverfahrens wieder verlassen. Auch seitens der Castner-Kellner-Co. (s. unten) ist diese Arbeitsweise bei Vergrößerung ihrer Anlage (7500 PS) in Weston Point in England in einer Form eingeführt worden, die sich nur durch die dabei benutzte Bewegungsvorrichtung für das Quecksilber von der Solvayschen unterscheidet.

Das Wesen der Arbeitsweise besteht darin, daß immer zwei Apparate miteinander vereinigt sind, deren einer zur elektrolytischen Zerlegung der Chlor-

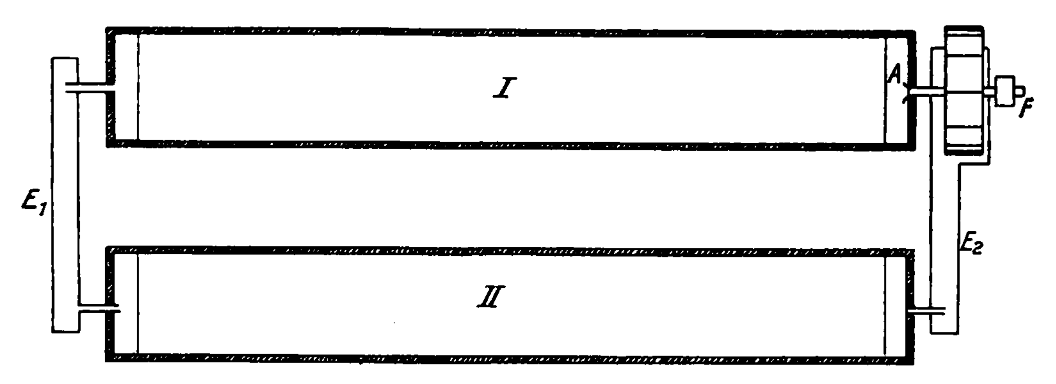


Figur 168.

natriumlösung und der andere zur chemischen Zersetzung des in jenem gebildeten Amalgams dient. Die Elektrolysenzellen I (Fig. 168), bestehen aus langgestreckten und flachen eisernen Kästen, die innen mit Zement bekleidet und ihrer Längsrichtung nach schwach geneigt aufgestellt sind. Auf ihrem Boden fließt das von *A* aus eintretende Quecksilber in dauerndem Strome nach *B*, wo immer seine oberste, also amalgamreichste Schicht über die Schranke *C* abläuft, um durch den Ueberlauf *D* in die Rinne *E* zu fließen. Diese führt das Quecksilber in den Zersetzungsapparat II (Fig. 169), der in der entgegengesetzten Richtung wie die Elektrolysierzelle I geneigt ist. Aus ihm tritt es durch die Rinne E_2 an das Schöpfrad *F*, welches so eingerichtet ist, daß das von ihm aufgehobene Quecksilber bei seiner Drehung nach der Achse hin fließt. An ihr fließt es aus und gelangt in den Raum *A* der Elektrolysierzelle I zurück. Die Anoden in dieser bestehen aus vielen wagerecht gestellten Platindrahtnetzen oder Platinbändern, deren Stromzuführungen in den aus Zement gebildeten Deckel der Zelle eingesetzt sind. Der Elektrolyt (dessen Ein- und Austritt in der Zeichnung nicht angegeben ist) durchfließt die Zelle in der gleichen Richtung wie das Quecksilber, wodurch wohl auch das Herandringen des Chlors an die Kathode erschwert wird; auf diesem Wege verarmt der Elektrolyt an Chlorid und erwärmt sich bis auf 60°; nach dem Wiedersättigen gelangt er mit etwa 30° in

[1] D. R. P. 104900 (1898).
[2] Z. Elektroch. 7, 241 (1900).

die Zelle zurück. Für den Betrieb von größter Wichtigkeit ist die Geschwindigkeit, mit der das Quecksilber durch die Zelle fließt; man regelt sie einerseits dadurch, daß man große Porzellanknöpfe, auf denen die Kästen ruhen, durch Schrauben auf und ab stellen kann, und andererseits durch die Umlaufzahl des Schöpfrades, welches dabei nur etwa 1 % der jedem Bade zugeführten Energie beansprucht. Die Zellen werden mit 6000 bis 9000 Ampere und 5 Volt betrieben, können aber auch mit 12 000 bis 15 000 Ampere belastet werden; trotz der Regelung des Quecksilberflusses kann bei der großen Längsausdehnung der Bäder der Wasserstoffgehalt des Chlorgases ungünstigenfalls bis auf 2 % steigen.



Figur 169.

In den Zersetzungsapparaten strömen Wasser und Amalgam im Gegenstrom und wirken rein chemisch aufeinander; reibeisenartig aufgerauhte Eisenplatten wirken im Sinne der oben gegebenen theoretischen Ueberlegungen beschleunigend auf die Umsetzung ein. Diese dürfte wohl, um rasch genug zu verlaufen, nur in einer Abminderung, kaum in einer vollständigen Entziehung des Natriums bestehen, während die Elektrolyse die Aufgabe hat, es wieder bis zu der für rasche Umsetzung erforderlichen Konzentration anzureichern. Die abfließende Natronlauge kann bis auf 35 bis 37,5 % *NaOH* angereichert werden; sie ist sehr rein und kann ohne Filtration, also in vereinfachter Apparatur, auf 50prozentige Lösung eingedampft bzw. noch weiter entwässert werden.

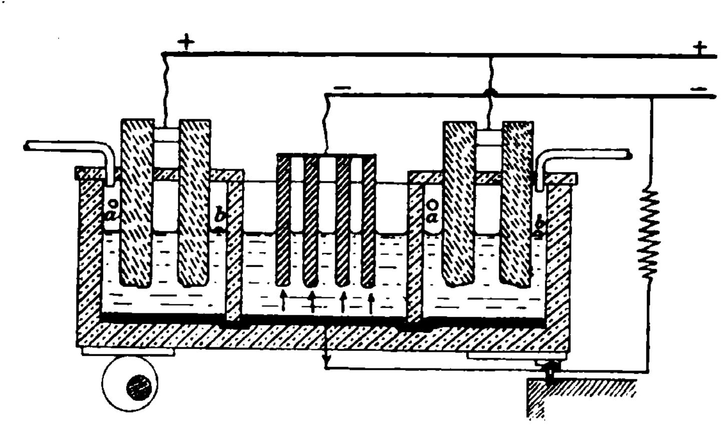
γ) Arbeit mit Erzeugung und Zersetzung des Amalgams im gleichen Apparat.

Der Wunsch, an Quecksilber und an mechanischer Energie zu sparen, hat zu sehr zahlreichen Versuchen geführt, die Amalgamzersetzung im gleichen Apparat wie die Amalgamerzeugung vorzunehmen. Von den vielen zum Teil höchst sinnreichen Konstruktionen, die zur Lösung dieser Aufgabe erdacht sind, und die eine umfangreiche Patentliteratur erfüllen, haben nur ganz wenige ausgedehntere technische Anwendung gefunden; nur von diesen kann hier die Rede sein.

Den Weg, im gleichen Apparat dem Strome die Bildung, sowie auch die Zersetzung des Amalgams zu übertragen, also auch die letztere elektrolytisch herbeizuführen, hat der Amerikaner H. Y. CASTNER[1]) mit Erfolg beschritten. Der Gedanke, den er in seinem Apparat verwirklicht hat, ist der, daß das Quecksilber abwechselnd in einem Abteil des Apparates Kathode, in einem anderen Anode wird, daß es also die Rolle eines Mittelleiters spielt. Das Wesentliche

[1]) D. R. P. 77 064 (1893); 88 230 (1896). Elektroch. Ind. 1, 12 (1902). Laboratoriumsstudien an einem Modellapparat: M. LE BLANC und C. CANTANI, Z. Elektroch. 11, 609 (1905); einen anderen Apparat für den gleichen Zweck beschreibt E. MUELLER, Elektrochemisches Praktikum, 2. Aufl., Dresden 1919, bei Th. Steinkopff, S. 161 ff.

seiner Anordnung ist durch Figur 170 veranschaulicht. Ein flacher, quadratischer, aus Schieferplatten hergestellter, durch Eisenklammern zusammengehaltener und mit Gummibändern abgedichteter Kasten ist durch zwei aus Schiefer bestehende Scheidewände in drei einander gleiche Abteilungen geteilt. Diese Scheidewände reichen bis fast auf den Boden der Zelle, lassen aber, zumal dieser unter ihnen ein wenig vertieft ist, dem den ganzen Boden bedeckenden Quecksilber Freiheit, nach Bedarf von einer Seite des Gefäßes nach der anderen zu fließen. Die beiden äußeren Abteilungen sind nach oben dicht abgeschlossen und tragen im Deckel die aus Acheson-Graphit bestehenden, bis ziemlich nahe auf das Quecksilber reichenden Anoden; statt der in Figur 170 gezeichneten Stäbe benutzt man besser eine mittels Schaft im Deckel befestigte wagerechte Graphitplatte. Diese äußeren Abteile werden von der zu elektrolysierenden Chlornatriumlösung durchflossen und dienen zur Erzeugung von Amalgam und Chlor. Die mittlere Abteilung ist zur Amalgamzersetzung bestimmt. Hier befindet sich eine aus Eisen bestehende Elektrode, welche im Anfange der Arbeit in schwache Alkalilösung taucht. Der ganze Apparat kann in eine schwach schaukelnde Bewegung versetzt werden, dadurch daß er mit einer Seite auf einer festen Unterlage aufliegt, mit der anderen aber auf einer mit mäßiger Geschwindigkeit exzentrisch sich drehenden Rolle ruht, welche durch ihre Bewegung diese Seite gegen die fest gestützte abwechselnd hebt und senkt. Werden nun die Anodenkohlen der äußeren Abteilungen mit den positiven, die Eisenelektrode der mittleren Abteilung mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden, so kann der Strom aus der dort befindlichen Chloridlösung nur durch das Quecksilber am Boden des Apparates in den mittleren Elektrolyten und nach der Kathode gelangen. Das Quecksilber wird also bei seiner kathodischen Funktion in den äußeren Abteilen mit Alkalimetall beladen und verliert dieses, sobald es bei der Bewegung des Apparates in die mittlere Abteilung und der Kathode gegenüber gelangt, also hier Anode wird, alsbald wieder vollständig, indem Alkalimetall im Wasser zu Hydroxyd anodisch sich löst, während am Eisen Wasserstoff entweicht. Dadurch entsteht allmählich immer konzentriertere Alkalilauge im mittleren Teile.



Figur 170.

In dieser Weise würde der Apparat bestens arbeiten, wenn die zur Amalgambildung dienende Stromarbeit in den äußeren Abteilungen 100 % des Stromes ausmachte. Oben aber wurde gezeigt, daß das Amalgam nicht ohne Stromverluste entsteht. Dann findet der Strom in dem Quecksilber, welches in der mittleren Abteilung Anode wird, nicht die der Strommenge voll entsprechende Alkalimetallmenge vor und muß dann, um aus dem Quecksilber in die Alkalilösung zu gelangen, auch Quecksilber in Oxydul verwandeln. Das ist schon mit Rücksicht auf die Quecksilberverluste zu vermeiden, ebenso aber auch deshalb, weil dann zwischen dem Eisen und dem Quecksilber eine beträchtliche Polarisationsspannung auftritt, die dadurch noch gesteigert werden kann, daß das Quecksilberoxydul auf dem anodischen Quecksilber eine Haut von beträchtlichem Uebergangswiderstande bilden kann.

Um die hierdurch entstehenden Störungen zu beseitigen, verfährt man nach CASTNER so, daß man z. B. nur 90 % des Stromes, welchen man an die Kohlen führt, in der mittleren Abteilung vom Eisen nach dem Quecksilber treten läßt. Man erreicht dies, indem man von dem Eisen zum Quecksilber einen Nebenschluß legt, in welchem man durch Regulierung von dessen Widerstand 10 % der dem ganzen Apparat zugeführten Stromstärke fließen läßt. Auf diese Weise ist es möglich, den CASTNERschen Apparat störungsfrei lange Zeit hindurch zu betreiben.

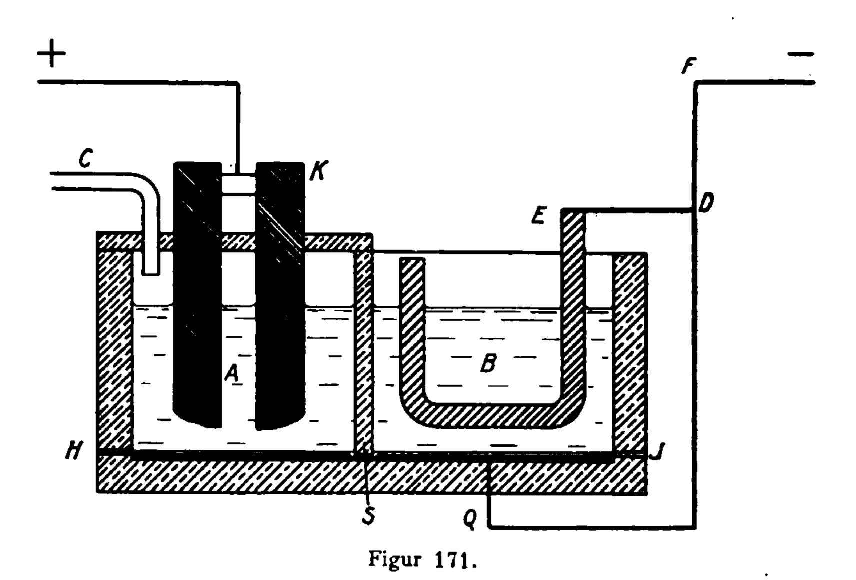
Man hat oft geglaubt[1]), daß diese Anordnung eine Ersparnis an Spannung bedinge, da die Elektrolyse der Alkalichloridlösung hier schließlich zwischen Kohlenanode und Eisenkathode, also mit der für diese Elektroden üblichen Zersetzungsspannung von 2,2 Volt vor sich geht, und die weit höhere Zersetzungsspannung am Quecksilber durch dessen eigentümliche Anordnung hier nicht in Erscheinung trete. Das wäre richtig, wenn der zur Amalgambildung am kathodisch wirkenden Quecksilber erforderliche Mehraufwand an Spannung durch einen Gewinn an dieser bei der Amalgamzersetzung am anodisch wirkenden Quecksilber ausgeglichen würde. Letzteres aber wäre nur in der Weise möglich, daß in diesem Abteil ein galvanisches Element *Na*-Amalgam/Natronlauge/Eisen sich dem von außen zugeführten Strome entgegenschaltete und dadurch die im Amalgambildungsabteil erforderliche höhere Spannung um seine Spannung verminderte. Dazu wäre aber, wie wir sahen, eine beträchtliche Konzentration an *Na* im Amalgam erforderlich. Tatsächlich tritt diese bei der Arbeitsweise des Apparates und damit die gedachte Spannungsersparnis gar nicht ein, da das stets nur sehr verdünnte Alkaliamalgam, wie oben gesagt, bei anodischer Polarisierung sich nicht negativer, sondern durch die Verarmung seiner äußersten Schichten weniger negativ als das zur Wasserstoffentwicklung dienende Eisen lädt[2]); demgemäß fließt auch im Nebenschluß der negative Strom vom Eisen zum Quecksilber. Die Erscheinungen werden durch folgende Angaben erläutert, welche bei Versuchen[3]) im Laboratoriumsmaßstabe gewonnen wurden; bei diesen diente der mittlere Abteil eines nach CASTNER hergerichteten Apparates zur Amalgambildung; er wurde von 5-*n*-*NaCl*-Lösung durchflossen; die beiden äußeren Teile dienten zur Amalgamzersetzung und wurden mit von vornherein schwächerer Natronlauge beschickt, die vom Strome angereichert wurde; die Kathoden bestanden hier aus Nickeldrahtnetz.

Die wagerecht plattenartig angeordneten Anoden bestanden aus:	Abstand der Anode vom Quecksilber in cm	Stromstärke in Amp.	Stromdichte am kathodischen Hg in Amp./qcm	Spannung in Volt: Anode + gegen *Hg*	Spannung in Volt: *Hg* + gegen Kathode	Stromstärke im Nebenschluß	Alkalität in den Zersetzungsabteilen stieg	Stromausbeute in %
Achesongraphit	3,5	15	0,075	4,55	0,15	0,8	1,09 auf 3,15-*n*	88
„	3,5	20	0,10	5,0	0,21	1,0	1,15 „ 3,6 „	91
Platindrahtnetz	3,5	15	0,075	5,5	0,2	0,55—0,75	1,3 „ 2,1 „	91
„	3,5	20	0,10	6,0	0,25	0,7—1,0	1,8 „ 3,0 „	92
„	2,0	20	0,10	5,5	0,2	0,7—1,0	1,34 „ 2,64 „	93

[1]) Auch in der ersten Auflage dieses Buches (S. 423) ist dieser Irrtum begangen.
[2]) M. LE BLANC und C. CANTINI, a. a. O.
[3]) Von TH. MEJDELL im Dresdener Laboratorium 1911 an dem LE BLANCschen Modellapparat ausgeführt.

Es wird hiernach bei der Benutzung des Quecksilbers als Mittelleiter nicht nur nicht an Spannung gespart, sondern die zwischen der Anode und dem kathodisch wirkenden Quecksilber herrschende Spannung, welche also etwa der im SOLVAY-Apparate erforderlichen entspräche, noch um wenige Zehntelvolt erhöht. Der Wert der Anordnung liegt vor allem darin, daß sie gestattet, auf die Geschwindigkeit der beiden für das Quecksilberverfahren maßgebenden Vorgänge in gleicher Weise willkürlichen Einfluß zu üben. Auf die nähere Ausführungsart wird weiter unten eingegangen werden.

Die Ansicht, daß die EMK der Kette Natriumamalgam/Natronlauge/Eisen bei der Amalgamzersetzung gewonnen und zur Verminderung der Spannung bei der Amalgamerzeugung nutzbar gemacht werden könne, ist mit besonderem Nachdruck von K. KELLNER ausgesprochen worden[1]. Sein Gedanke dabei wird durch Fig. 171 veranschaulicht. Die Zelle wird durch eine nicht ganz bis zum Boden reichende Scheidewand in zwei Teile zerlegt; eine Quecksilberschicht in ihr schließt auch den Spalt *S* unter dieser Wand. Abteil *A* dient zur Elektrolyse von Alkalichloridlösung, Abteil *B* zur Zerlegung des in *A* gebildeten Amalgams;



Figur 171.

dort befinden sich als Anoden die Kohlen *K*, hier eine Eisenelektrode *E* von großer Oberfläche. Das Quecksilber fließt unter einer geeigneten Bewegungsvorkehrung bei *H* nach *A*, und von hier durch *S* nach *B*, wo es bei *J* austritt, um, nach *H* zurückbefördert, den Kreislauf aufs neue zu beginnen. Der positive Strom der Stromquelle wird nach *K*, der negative *FDQ* von KELLNER zum Quecksilber geführt, nach *Q*. Ferner wird letzteres mit dem Eisen durch *QDE* kurz geschlossen. Da nun die zwischen diesem und dem Amalgam auftretende EMK sich der elektrolysierenden Spannung entgegenschalten soll, wird der negative Strom, den dieses Element aussendet, dem negativen Strome der äußeren Stromquelle entgegengeschickt, etwa auf der Strecke *QD*.

Soll der in dieser Anordnung zum Ausdruck kommende Gedanke sich verwirklichen, so müßten, wenn etwa in *A* das Amalgam mit einer Stromausbeute von 90 % entstände, und die in *A* entstehende Amalgammenge immer in der gleichen Zeit, wie sie sich bildet, in *B* unter Stromabgabe nach *QDE* sich wieder zersetzt, ein negativer Strom von 90 % der äußeren Stromstärke von *Q*

[1] D. R. P. 73 224 (1892); vgl. auch F. HABER, Grundriß der technischen Elektrochemie, München und Leipzig 1898, bei R. Oldenbourg, S. 468—470 und 477 u. 478.

über *D* nach *E* fließen, d. h. von der äußeren Stromstärke blieben in der gemeinsamen Strombahn *DQ* nur 10 % noch erkennbar, und zwar als negativer von *D* nach *Q* fließender Strom. Es würde also nach diesem Gedankengange zwar in einem Augenblick der ganze negative Strom über *FDQ* zum Quecksilber fließen, gleichzeitig ihm aber 90 % seiner Stromstärke negativer Strom aus dem galvanischen Element *B* entgegenströmen; dieser würde für sich allein in der Strecke *DE* nach *E* fließen und an *E* die seiner Stärke entsprechende Wasserstoffentwicklung hervorrufen. Eine Oxydation des Quecksilbers in *B* wäre bei solcher Wirkungsweise der Zelle ausgeschlossen, da durch die Verarmung an Alkalimetall hierbei das Potential des Quecksilbers in *B* nicht positiver als das des Eisens werden könnte.

Tatsächlich ist nun die hierbei angenommene Wirkung des galvanischen Elementes in *B*, wie die oben angeführten Versuche an der Schaukelzelle lehren, ganz und gar nicht zu erreichen. Und dennoch tritt die beabsichtigte Wirkung der Anordnung wirklich ein, und kann der Stromfluß in *QD* und *DE* in der gedachten Weise beobachtet werden. Das ist aber sehr leicht möglich, auch wenn das Element in *B* den Strom in der Strombahn *QDE* nicht in dem gedachten Sinne bewegt. Denn diese, welche die Zweige *ED* und *DQ* von der Hauptleitung *FD* bildet, wird dann von dieser gespeist, und der Widerstand in *DQ* kann so geregelt werden, daß der Strom *FD* sich in *D* im Verhältnis 1 : 9 zwischen *DQ* und *DE* teilt. Dann kann von der etwas gezwungenen Vorstellung über den Stromfluß in *QD*, wie wir sie oben unter der KELLNERschen Annahme folgern mußten, ganz abgesehen werden: das Quecksilber wirkt vielmehr auch im KELLNERschen Apparat wesentlich als Mittelleiter, und die unmittelbare Verbindung der Stromquelle mit dem Quecksilber in der Strombahn *DQ* kann nur die Rolle des Nebenschlusses für die Zersetzungszelle spielen, der den Stromverlusten in der Amalgambildungszelle entsprechen, also gewissermaßen einem elektrolytischen Nebenschlusse in dieser parallel wirken soll. Die von KELLNER erdachte Schaltung ist also nicht nur äußerlich die gleiche wie die CASTNERsche, sondern sie hat auch ganz die gleiche Bestimmung und Wirksamkeit. Die Erkenntnis dieses fast selbstverständlich erscheinenden Ergebnisses ist sehr verzögert worden, weil man ein unzweifelhaft vorhandenes galvanisches Element als bei den Vorgängen mitwirkend in Betracht zog, die Erwägungen über die Geschwindigkeit des in ihm wirkenden Vorganges aber außer acht ließ.

Die tatsächliche Uebereinstimmung der Art und der Wirksamkeit der von CASTNER und von KELLNER angewandten Anordnung und der Umstand, daß beide Erfinder ihre Arbeitsweise fast gleichzeitig, der eine etwas früher in diesen, der andere in jenen Ländern zum Patent anmeldeten, hat zu ihrer Vereinigung geführt, und man bezeichnet das Verfahren, bei welchem Quecksilber als Mittelleiter wirkt, und ein Nebenschluß der Oxydation des Quecksilbers im Zersetzungsabteil vorbeugt, als das CASTNER-KELLNER-Verfahren. Dessen technisch benutzte Formen unterscheiden sich wesentlich in der Art der Bewegung des Quecksilbers und in den konstruktiven Einzelheiten, welche der eine oder der andere der beiden Erfinder für seinen Apparat ersonnen hat.

Bei der CASTNERschen Zelle erhält das Quecksilber seine Bewegung zwischen den einzelnen Abteilen durch die schon oben beschriebene Schaukelvorrichtung (Fig. 170). Die von diesem Apparat benutzten Einheiten sind verhältnismäßig klein, für 600 bis 900 Ampere. Die Zelle hat z. B. für erstere Stromstärke etwa 120 cm im Geviert, bei nur 15 cm Höhe; die Mittelwände nähern sich bis auf 1,5 mm dem Boden des Gefäßes. Durch die Bewegung des Exzenters wird die eine Seite des Apparates jede Minute um etwa 1 cm über die Gegenseite gehoben und um ebensoviel gesenkt. Jeder Apparat erhält für 630 Ampere etwa 45 kg Quecksilber; die Stromdichte am Quecksilber beträgt 0,12 Amp./qcm, am Graphit 0,16 Amp./qcm; die Temperatur steigt bei heißem Wetter bis 40°.

Die Anoden, welche früher nahe über dem Quecksilber durch die Seitenwände des Bades geführt wurden, dabei aber zu allerlei Undichtigkeiten Anlaß gaben, werden jetzt, wie erwähnt, von oben in die äußeren Abteile eingeführt und bis auf etwa 1,5 cm dem Quecksilber genähert; ihre durch den Deckel geführten Enden sind paraffiniert und mit Bleistreifen verbunden. Die Kathode ist ein eisernes Gitterwerk; die Spannung zwischen ihr und den Kohlen beträgt 4,1 Volt. Die zur Chloridelektrolyse dienenden äußeren Abteile werden dauernd von starker Chlornatriumlösung durchflossen, welche bei *a* (Fig. 170) ein- und bei *b* austritt und durch Steinzeugpumpen immer wieder den Lösungsgefäßen zugeführt und von Zeit zu Zeit von den in ihr angereicherten Sulfaten befreit wird. Im mittleren Abteil läßt man die Natronlauge sich bis etwa 20% konzentrieren, worauf man sie in die Eindampfapparate führt und durch verdünntere Alkalilösung ersetzt; eine wesentlich weitere Anreicherung der Alkalität empfiehlt sich nach Laboratoriumsversuchen nicht, da bei Herstellung von 7-*n*-$NaOH$ (280 g $NaOH$/l) der Zement angegriffen wird und — vielleicht deshalb — Stromausbeuten von 80 bis 81% beobachtet wurden, während unter sonst gleichen Umständen 5-*n*-$NaOH$ mit 87 bis 88% Ausbeute erhalten wurde[1]). Wichtig ist es für ruhigen Betrieb des Verfahrens ferner, daß schon von vornherein ein kleiner Amalgamgehalt im Quecksilber vorhanden ist, da nur etwas größere Natriumgehalte eine einigermaßen gleichmäßige Stromstärke und -spannung im Nebenschluß gewährleisten. Ist der Amalgamgehalt zu klein, so verarmt innerhalb einer Schwingung des Apparates das anodisch wirksame Quecksilber daran so stark, daß seine Spannung gegen die Eisenelektrode und die Stromstärke im Nebenschluß während der Schwingung schnell ansteigt, um bei Zutritt frisch beladenen Quecksilbers wieder zu sinken usf.

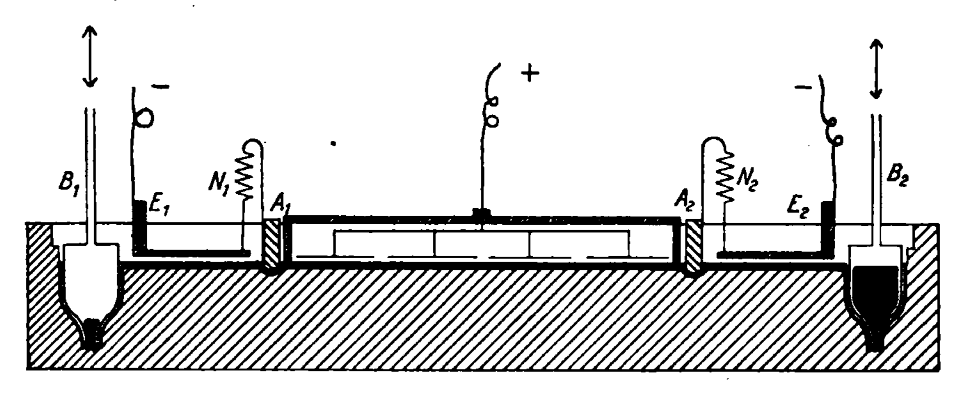
Nach diesem Verfahren arbeitet eine große Anlage in Niagara Falls seit 1895; sie wurde 1901 von 2000 auf 6000 PS vergrößert. In ihr wurden je 54 Zellen hintereinander geschaltet, so daß jede Maschine 230 Volt bei 630 Ampere zu liefern hat. Die Fabrik erzeugt außer 36 prozentigem Chlorkalk Aetznatron von 97 bis 99% $NaOH$, welches neben 1 bis 2% Na_2CO_3 nur 0,3 bis 0,8% $NaCl$, 0,3 bis 0,1% Na_2SO_4 und 0,03 bis 0,10% Na_2SiO_3 enthält. Der Chloridgehalt rührt daher, daß vielleicht kleine Mengen der Chloridlösung aus der Anoden- in die Kathodenabteilung unter den Trennungswänden hin hinüberdringen. Außer der Anlage in Niagara Falls arbeitet eine kleinere, der Solvay-Gesellschaft gehörige Anlage in Osternienburg bei Bernburg nach diesem Verfahren (1500 PS). Eine sehr bedeutende Anlage von 7500 PS hat jahrelang in Weston Point in England bestanden, doch ist man hier bei einer Vergrößerung zu der der Solvay-Zelle entsprechenden Arbeitsweise übergegangen, um größere Einheiten benutzen und die Graphitanoden vermeiden zu können.

Will man wesentlich größere Einheiten anwenden, so ist die schaukelnde Bewegung nicht ohne Gefahr für den Bestand der Zellen. Man muß dann in stillstehenden Apparaten das Quecksilber zwischen dem Bildungs- und Zerlegungsraum des Amalgams hin und her führen, also Kellners Bewegungsmechanismus hierfür anwenden. Fig. 172 zeigt eine solche Kellnersche Druckluftzelle, wie sie in Einheiten von 3400 bis 4000 Ampere in Jaice in Bosnien in einer anfangs 1000-pferdigen Anlage betrieben wurde. Hier dient der mittlere durch die beiden bis nahe auf den Boden reichenden Querwände A_1 und A_2 gebildete Abteil zur Zerlegung der Chloridlösung; als Anoden werden horizontale Platindrahtnetze benutzt, deren jedes nur 5×5 cm groß ist, so daß mehrere Hundert davon in jedem Bade vorhanden sind. Sie sind mit einem kurzen, senkrechten Platinstift in Glasrohre eingeschmolzen, welche Quecksilber und Kupferlitze zur Stromzuleitung enthalten, und sind mit diesen in das Dach flacher

---

[1]) Versuche von Th. Mejdell im Dresdener Laboratorium.

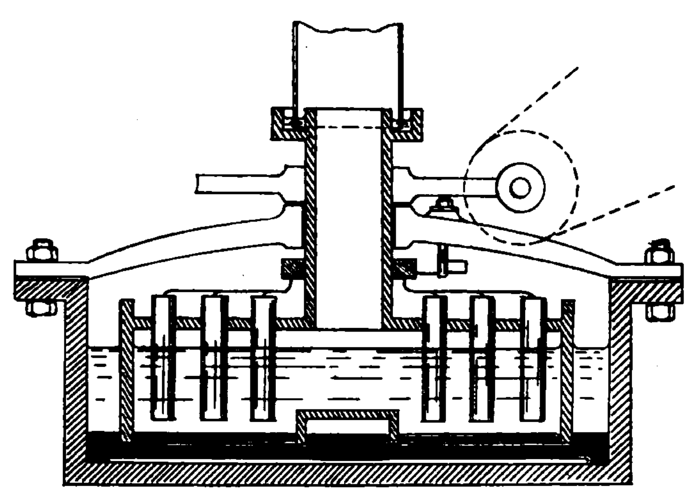
Zementkästen eingesetzt, von denen eine Anzahl im gleichen Bade angeordnet ist. Die in den beiden Seitenräumen angebrachten Kathoden E_1 und E_2 sind gußeiserne Roste. Die Nebenschlüsse von ihnen nach dem Quecksilber befinden sich bei N_1 und N_2. Zur Erzielung der Hin- und Herbewegung des Quecksilbers



Figur 172.

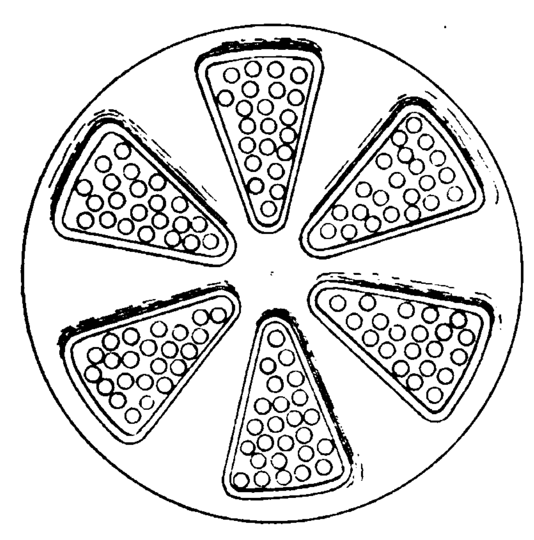
ist der Zellenboden an beiden Seiten vertieft; hier kann Druckluft durch die Rohre B_1 und B_2 bald auf der einen, bald auf der anderen Seite zugeführt und dadurch das Quecksilber hin und her gedrückt werden. Die Chloridlösung durchströmt wieder die elektrolytischen Abteile, während verdünnte Natronlauge in den Zersetzungsabteilen in langsamem Durchfluß sich an $NaOH$ anreichert.

Der von Kellner ursprünglich verfolgte Gedanke, mit der elektrolytischen Erzeugung des Amalgams seine freiwillige Zersetzung im gleichen Apparate vorzunehmen, läßt sich offenbar verwirklichen, wenn man durch geeignete Maßnahmen die Geschwindigkeit der Zersetzung auf die der Amalgambildung abstimmt. Die leitende Verbindung mit Eisen beschleunigt ja jene; sie wird es um so mehr tun, je geringer der Widerstand in dieser Verbindung ist. Dessen Mindestwert erreicht man, wenn man im Zersetzungsabteil das Eisen ins Quecksilber taucht bzw. diesen Abteil mit eisernen Wänden versieht, wenn man also auf jede äußere Strombahn verzichtet und die auf rein chemischem Wege verlaufende Amalgamzersetzung mit der elektrolytischen Amalgambildung im gleichen Apparate vereinigt. Dabei darf man freilich nicht außer acht lassen, daß es sich hier um zwei Vorgänge handelt, deren Geschwindigkeiten von ganz verschiedenen Gesetzen beherrscht werden, und muß alle Momente berücksichtigen, welche die beim rein chemischen Vorgange etwa auftretenden Verzögerungen beseitigen können. Eine lebhafte Bewegung des Quecksilbers im Zersetzungsraum und gegen die tunlichst auszudehnende Berührungszone von Amalgam, Eisen und Lösung



Figur 173.

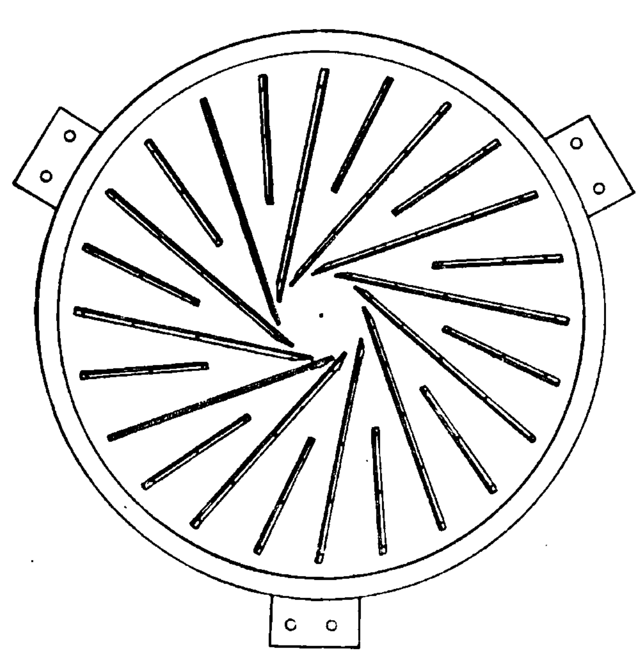
wird förderlich sein, auch eine Vergrößerung des Zersetzungsraumes im Vergleich zum Elektrolysierraume und eine dadurch bedingte Verlängerung der zur Zerlegung einer bestimmten Amalgammenge erforderlichen Zeit. Zur Lösung dieser nicht leichten Aufgabe hat KELLNER eine ganze Reihe sehr sinnreicher Konstruktionen angegeben [1]), von denen aber keine in größerem Maßstabe benutzt worden zu sein scheint.



Figur 174.

Dagegen ist eine Anordnung von J. G. A. RHODIN [2]), welche dieses Prinzip in recht vollkommener Form anwandte, in Nordamerika wenigstens eine Zeitlang in einer größeren Anlage betrieben worden [3]). Da sie zur Erläuterung der Theorie des Quecksilberverfahrens nicht ohne Bedeutung ist, soll auch sie näher besprochen werden.

Der Apparat (im Querschnitt Fig. 173) besteht aus einem flachen, zylindrischen Gefäß aus Eisen, auf dessen Boden sich das Quecksilber befindet, und welches als Kathode dient. In diesem äußeren Gefäß hängt ein zweites, aber aus Ton bestehendes, ebenfalls flach zylindrisch gestaltetes Gefäß, welches nach unten eine Anzahl kurzer offener Rohrstutzen trägt, mit welchen es in das Quecksilber eintaucht; im übrigen ist es nach außen geschlossen und unten und an der äußeren Seite mit Eisenblech umkleidet. Ueber jeder der unteren Oeffnungen (Figur 174 zeigt das innere Gefäß von unten betrachtet) befindet sich eine aus einem Bündel von Graphitstäben bestehende Anode. Die Glocke geht nach oben in einen längeren, zentralen Zylinder über, welcher, von einem Zahnrade umfaßt und durch dieses und einen Antrieb mit der Glocke in Umdrehung versetzt wird.



Figur 175.

Am oberen Rand enthält der Zylinder einen Wasserverschluß, in welchen der untere Rand des zur Chlorableitung dienenden Rohres eintaucht. Außerdem

[1]) D. R. P. 80212 (1894), 85360 (1894), 86567 (1895); Engl. Pat. 20259 von 1894.
[2]) D. R. P. 102774 (1896).
[3]) Vgl. F. HABER, Z. Elektroch. 9, 356 (1903); J. W. RICHARDS, Elektrochem. Ind. 1, 86 (1902).

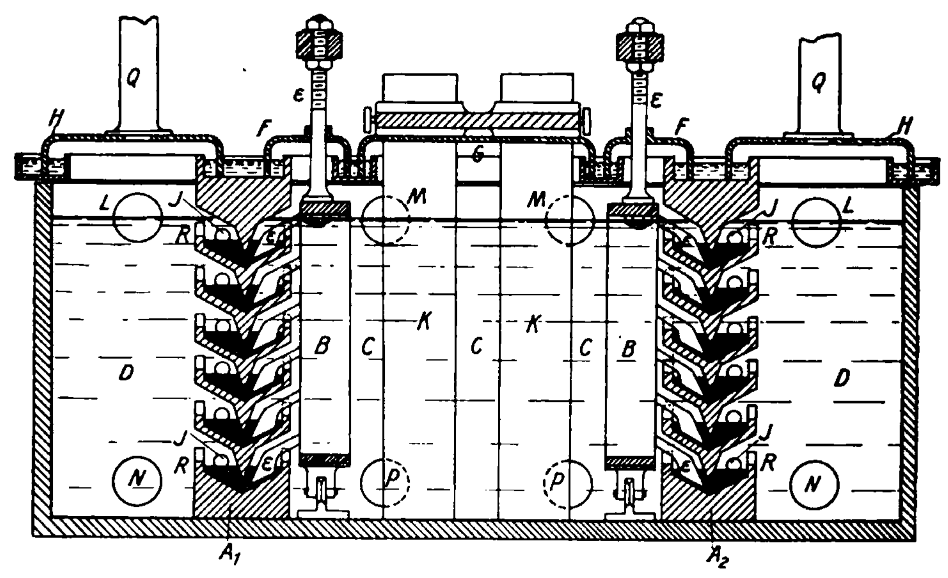
führen (in Figur 173 nicht gezeichnet) von oben her durch diesen Zylinder Zu- und Ableitungsrohr für die die Glocke dauernd durchströmende Kochsalzlösung. Zwischen dem inneren und dem äußeren Gefäße befindet sich anfangs verdünnte Natronlauge. Von dem Quecksilber ist immer nur der unter den Rohrstutzen befindliche Teil Kathode und wird mit Natrium beladen. Damit immer frisches Quecksilber unter die sich bewegenden Rohrstutzen und zugleich das mit Natrium beladene Quecksilber unter die äußere alkalische Lösung gelangt, und das Quecksilber von den Rohrstutzen nicht mitgenommen wird, sind auf dem Boden des äußeren Gefäßes radiale Schienen angebracht (Fig. 175), welche in der Bewegungsrichtung etwas nach vorn gestellt sind und bewirken, daß durch die Bewegung des Apparates die innen befindlichen Anteile des Quecksilbers nach außen getrieben werden. Bei einer kathodischen Stromdichte von 0,25 Amp./qcm und 25 bis 30 Umdrehungen des inneren Gefäßes in der Minute kann der Apparat bei etwa 60° mit 4 Volt betrieben werden.

Da das ganze äußere Gefäß aus Eisen besteht und auch das innere damit auf seiner Außenseite bekleidet ist, kommt das unter den Rohrstutzen heraustretende Alkaliamalgam in lebhafte Berührung mit Eisen und Wasser, kann sich also möglichst rasch mit dem Wasser im äußeren Abteil chemisch umsetzen. Trotzdem muß, damit diese Zersetzung mit der Amalgambildung Schritt hält, erfahrungsgemäß die Quecksilberoberfläche, an der jene sich vollziehen kann, 4 bis 5 mal so groß sein wie die als Kathode dienende. Auch diese Maßnahme hat nicht ganz genügt, da heftige Explosionen an den Rhodinschen Apparaten vorgekommen sind; es ist möglich, daß das Eisen sich allmählich amalgamiert hat, wodurch seine Wirksamkeit mindestens sehr beeinträchtigt werden muß. Man kann es dann durch Ausglühen wieder brauchbar machen, eine Maßnahme, die freilich bei Apparaten wie den Solvayschen viel einfacher ausführbar ist als hier, wo dazu der ganze Apparat auseinandergenommen werden muß. Diese Umstände haben es jedenfalls verursacht, daß Apparate der eben besprochenen Art in der Technik keine Verbreitung gefunden haben.

Dagegen ist das Prinzip der Vereinigung rein chemischer Zersetzung mit der elektrolytischen Erzeugung des Amalgams im gleichen Apparat in einer gegen die eben besprochene Ausführungsart erheblich abweichende Gestalt anscheinend erfolgreich angewandt worden: in der Zelle von M. Wildermann[1]). In dieser (Fig. 176) befindet sich das Quecksilber in zwei senkrecht stehenden Rahmen A_1 und A_2, welche jeder eine Anzahl wagerecht und einander parallel verlaufender Rinnen R aus nichtleitendem Material enthalten. Diese Rinnen tragen an ihrer unteren Seite einen Kiel, der in das Quecksilber der folgenden Rinne eintaucht. Hierdurch und durch den dichten Anschluß der Rahmenumfassung an die Gefäßwände bildet jeder solcher Rahmen eine Trennungswand zwischen den zu seinen beiden Seiten befindlichen Lösungen. In dem Apparat der Figur 176 ist der mittlere Teil C zwischen beiden Rahmen zum Elektrolysierraum gemacht; da das Quecksilber hier gewissermaßen als senkrechte Wand angeordnet ist, hat die Anwendung von Kohlenanoden K kein Bedenken. Die beiden äußeren Räume D des Apparates sind die Zersetzungsräume. Das Quecksilber ist in den nach innen gewandten Teilen der Rinnen Kathode; hier entstandenes Amalgam muß nach den äußeren Teilen der Rinnen gebracht werden, um zur Zersetzung zu gelangen. Die Art, wie dies geschieht, ist für den Apparat wesentlich: Auf der Seite des Quecksilbers, welche mit Amalgam beladen werden soll, tauchen in dieses eigenartig gestaltete Rührer E ein, von denen zu jeder Rinne mehrere gehören; sie sind an einem rechteckigen Rahmen B aus nichtleitendem, gegen Chlor widerstandsfähigem Material angebracht und werden mit diesem durch eine bei E anfassende äußere Bewegungsvorrichtung hin und her bewegt; diese

[1]) D. R. P. 172403 (1902).

Träger des Rahmens sind dicht durch den Deckel *F* geführt, welcher gleich den Deckeln *G* und *H* der mittleren und der äußeren Zellen durch Wasserabschluß gedichtet ist. Der den Rührrahmen tragende Wasserverschluß springt über die Wände des Bades etwas vor, um der Hin- und Herbewegung des Rahmens den erforderlichen Spielraum zu lassen. Durch diese Rührer wird das an der Oberfläche des Quecksilbers entstehende Amalgam gründlich mit dem übrigen Quecksilber vermischt, dieses also in seiner Gesamtheit weit stärker mit Amalgam beladen, als es bei den anderen Verfahren der Fall ist. Kommt bei dieser Durchmischung das Amalgam unter den Kiel der oberen Rinne, so muß es seiner geringeren Dichte wegen in dem reinen Quecksilber auf der anderen Seite der Rinne wieder emporsteigen und kann hier mit dem Wasser in Wechselwirkung treten. Zu deren Beschleunigung benutzt man hier kein Eisen, sondern Kohlenstückchen *J*, an denen also, ohne jede Hemmung durch Amalgamierung, der Wasserstoff sich entwickelt, während das vom Alkalimetall befreite Quecksilber wieder nach unten sinkt, aufs neue in den Bereich der Rührer kommt und



Figur 176.

dort mit Amalgam beladen wird. Die Chloridlösung fließt bei *P* ein und durch die Ueberläufe *M* ab, die mit Alkali zu beladende Lösung bei *L* zu und bei *N* ab. Der Wasserfall tritt bei *Q* aus; die Chlorableitung ist in Fig. 176 nicht gezeichnet.

Wie man erkennt, ist hier durch die weit gründlichere Beladung des Quecksilbers mit Amalgam viel besser als meist sonst dafür gesorgt, daß verhältnismäßig starkes Amalgam zur Zersetzung kommt, also die gerade bei sehr verdünnten Amalgamen für ihre Zersetzung störend eintretenden Verzögerungen vermieden werden. Ferner wird das angewandte Quecksilber besser als sonst ausgenutzt und kann mit weit höheren Stromdichten als bei anderer Anordnung, mit 0,3 bis zu 0,6 Amp./qcm, belastet werden, da die Gefahr der Abscheidung festen Amalgams durch die Rührer sehr vermindert ist. Im praktischen Betrieb wird man so hohe Stromdichten wohl vermeiden, da der Apparat mit $D_K =$ 0,12 Amp./qcm bei 30° 5 Volt, für 0,2 bis 0,3 Amp./qcm aber bereits 6 Volt beansprucht. Einzelzellen für 1000 Ampere nehmen verhältnismäßig geringen Raum ein und können zu je 10 in einem Bade vereinigt werden. Da aber jede Einzelzelle ihre Zu- und Ableitung für die Chloridlösung wie für die Alkalilauge, ihre Ableitung für Chlor und für Wasserstoff braucht, so dürfte 1000 Ampere die Einheit sein, die für diesen Apparat etwa in Betracht kommt. Er ist dank

der Benutzung von Kohlenanoden und des beschränkten Quecksilberbedarfes in den Anschaffungskosten verhältnismäßig billig und wird in einer Anlage von mehreren Tausend Pferdekräften von der größten deutschen Zellstoffabrik in Waldhof bei Mannheim betrieben, welche dadurch ihren Chlorkalkbedarf sich selbst herstellt, und für die Gewinnung des Natronhydrats, sei es für eigenen Bedarf, sei es zum Verkauf, gerade durch ein Quecksilberverfahren sich die einfachsten Bedingungen schafft. Außerdem arbeitet eine Anlage in Lülsdorf bei Köln nach diesem Verfahren.

δ) Versuche, den Quecksilberbedarf zu beschränken.

Das Quecksilberverfahren ist durch die Einfachheit seines Betriebes und die Möglichkeit, bei sehr guter Stromausbeute chlorfreies Alkalihydrat herzustellen, den Diaphragmen- und den Glockenverfahren überlegen. Im Nachteil hingegen ist es diesen gegenüber durch die hohen Badspannungen und die für die meisten Apparate sehr hohen Anlagekosten, welche durch den Bedarf an Quecksilber und an Platin entstehen. Das Solvay-Verfahren braucht auf je 1000 Ampere je nach der Belastung 140 bis 200 kg Quecksilber, die Castnersche Zelle 250 bis 300 kg, die Kellnersche Druckluftzelle 200 kg. Der Grund ihres Mehrverbrauches liegt bei den beiden letzteren Zellen darin, daß bei der Castner-Zelle nicht alles Quecksilber beim Herabfließen den gehobenen Teil des Apparates verlassen darf, und daß bei der Druckluftzelle immer Quecksilber in den für die Druckluft bestimmten Teilen des Apparates bleiben muß, während bei der Solvay-Zelle alles hindurchfließende *Hg* zur Amalgambeladung und Wiederzersetzung gelangt. In der Wildermann-Zelle soll der Quecksilberbedarf sogar auf 80 kg für 1000 Ampere herabgehen. Zum Anschaffungspreise des Quecksilbers kommt bei den mit Platinanoden arbeitenden Verfahren noch der Platinbedarf von 0,167 kg auf 1000 Ampere hinzu, was bei den jetzigen hohen Platinpreisen noch einen größeren Anschaffungspreis als das Quecksilber bedingt. Immerhin haben sich die Betriebsverluste auf 1 % beim Quecksilber und 1,5 % beim Platin erfahrungsgemäß einschränken lassen, so daß eine nur geringe Amortisation des in diesen Metallen angelegten Kapitals den Betriebskosten zur Last fällt. Daher haben die großen Vorzüge des Verfahrens ihm eine beträchtliche Ausdehnung verschafft; man kann schätzen, daß es im Jahre 1913 mit mindestens 20 000 PS in seinen verschiedenen Ausführungsformen betrieben wurde; doch dürften Neuanlagen nach diesem Verfahren kaum zu erwarten sein, vielmehr sein Ersatz durch die anderen inzwischen entwickelten, in Anlage und Betrieb billigeren Verfahren.

Naturgemäß hat man auch Versuche unternommen, den Quecksilberbedarf zu beschränken. Die Wildermannsche Zelle kann als ein glücklicher Schritt auf diesem Wege bezeichnet werden. In noch höherem Maße könnte dieses Ziel erreichbar scheinen, wenn man das Quecksilber in dünnster Schicht über eine als Kathode geschaltete Metallfläche rieseln läßt. Alkaliamalgam kann Eisenflächen gut benetzen, kathodische Polarisierung freilich wirkt durch Erhöhung der Oberflächenspannung des Quecksilbers dem entgegen. Durch enge Riefelung der Oberfläche einer Eisenplatte [1]) oder durch Benutzung von Drahtnetzen [2]) aber kann man das Haften des Quecksilbers an der Kathode fördern. Quecksilber, welches in dünner Schicht über solche Kathoden rieselt, kann in der Tat gut mit Alkalimetall beladen werden, das man in einem besonderen Apparate hierbei mit Wasser umsetzt, während das vom Alkali befreite Quecksilber wieder zur oberen Kante der Kathode gehoben werden muß. Laboratoriumsversuche über

---

[1]) L. Gurwitsch, D. R. P. 145 749 (1902).
[2]) J. J. Rink, D. R. P. 213 808 (1916).

eine solche Arbeitsweise haben aber gezeigt, daß hierbei die Stromausbeute auch bei der sehr hohen Stromdichte von 0,3 bis 0,5 Amp./qcm eine niedrige ist, wahrscheinlich, weil bei dem sehr raschen Flusse des Amalgams reichlich gelöstes Chlor an die Kathode getrieben wird und mit dem Alkalimetall wieder Chlorid gibt. Wohl deshalb wird bei neueren Konstruktionen dieser Art [1]) zwischen Kathoden- und Anodenraum ein Diaphragma gespannt, ein Umstand, der ebenso wie das Erfordernis, Quecksilber verhältnismäßig hoch zu heben, wenig Hoffnung läßt, daß durch diese Arbeitsweise das Quecksilberverfahren technisch lebensfähig zu halten ist [2]).

4. Elektrolyse wässeriger Bromidlösungen.

a) Theorie der Elektrolyse der Alkalibromide [3]).

Bei der Elektrolyse von Bromidlösungen kommen als Anodenvorgänge die Entladung von Bromionen sowie die von Hydroxylionen in Betracht. Erstere verlangt bei reversiblem Verlaufe in $^1/_1$-n-Bromid-Lösung mindestens + 1,12 Volt, wenn die Umgebung der Anode sich mit Brom sättigt, bzw. etwas weniger positive Potentiale, wenn dies nicht der Fall ist, oder die Bromidkonzentration größer als $^1/_1$-normal ist. Wenn wir + 1,5 Volt als an platinierter Anode eben zur Sauerstoffentwicklung aus $^1/_1$-n-$H^{\cdot}$-Lösung erforderlich annehmen (S. 328), so ist in neutraler Lösung + 1,1 Volt zu gleichem Zwecke ausreichend; es ist also bei der Elektrolyse neutraler Bromidlösungen, sofern dabei die Lösung an der Anode neutral bleibt, eine ganz schwache Sauerstoffentwicklung zu erwarten, welche, wie wir wissen (S. 649), auch den Vorgang der Entladung der Bromionen verzögert und damit das Anodenpotential langsam erhöht. In alkalischer Lösung hingegen ist die Sauerstoffentwicklung durch OH'-Entladung der leichtere Vorgang; er kann schon bei + 0,7 Volt schwach einsetzen, braucht aber, sobald man eine nicht gar zu kleine Stromdichte anwendet, alsbald höhere Werte, die dank der Verzögerung, der dieser Vorgang unterliegt, immer mehr ansteigen, so daß auch jetzt die Bromidelektrolyse stattfinden kann, zumal das Alkali auf die Halogenentladung depolarisierend einwirkt (S. 662). Wenn schon die Chloridelektrolyse in alkalischer Lösung selbst an platiniertem Platin möglich ist, so ist es die Bromidelektrolyse erst recht, und tatsächlich geht sie in $^1/_1$-n-alkalischer Lösung an solcher Anode mit weit besserer Stromausbeute vonstatten als die Chloridelektrolyse.

Führt man die Elektrolyse der Alkalibromidlösungen ohne Diaphragma durch, so entsteht aus dem an der Kathode aufgetretenen Alkali und dem an der Anode frei gewordenen Brom im Elektrolyten Hypobromit. Von den hierdurch zu den bereits vorhandenen neu hinzutretenden Anionen BrO' wissen wir bisher nur (S. 663), daß sie in alkalischer Lösung anodisch zu BrO_3' oxydiert werden, und zwar um so leichter, je höher das Anodenpotential ist. Ob dieser Vorgang

[1]) W. KETTEMBEIL, Z. Elektroch. **10**, 561; L. CARRIER, ebenda **10**, 566 (1904); HOESCH & Co., D. R. P. 279 998, 280 556 (1913).

[2]) Eine dem Quecksilberverfahren nahe verwandte Arbeitsweise besteht darin, daß man geschmolzenes Chlornatrium zwischen einer Kathode aus geschmolzenem Blei und einer Anode aus Kohle elektrolysiert. Jene geht dabei in eine bis 4 % Na enthaltende Bleinatriumlegierung über, aus der man dann durch Einwirkung von Wasserdampf unmittelbar geschmolzenes Natronhydrat herstellen kann. Die großen Schwierigkeiten dieser Arbeitsweise haben die Gebrüder C. E. ACKER und A. E. ACKER glücklich großenteils überwunden und dieses Verfahren jahrelang in Niagara Falls mit 3000 PS betrieben. Die Fabrik brannte aber ab und ist nicht wieder neuerrichtet worden. Da dieses nicht mit wässeriger Lösung arbeitende Verfahren sonst nicht ausgeführt wird, mag hier auf die genauere Beschreibung des ACKER-Verfahrens in der ersten Auflage dieses Buches (S. 427 u. 428) verwiesen werden.

[3]) H. PAULI, Z. Elektroch. **3**, 474 (1897); H. KRETZSCHMAR, ebenda **10**, 802 (1904); F. FOERSTER und J. YAMAZAKI, ebenda **16**, 321 (1910).

nahe am Potential der reversiblen Bromentladung in neutraler Lösung in merklichem Umfange auftreten kann, wird davon abhängen, ob die Bedingungen der Elektrolyse das Auftreten einer etwas höheren Konzentration von BrO' an der Anode und eine entsprechende OH'-Entladung gestatten. Im allgemeinen werden die Gleichgewichte

$$Br_2 + OH' \rightleftarrows Br' + HOBr,$$
$$HOBr + OH' \rightleftarrows BrO' + H_2O,$$

ganz ähnlich wie im Falle des Chlors, nur eine verhältnismäßig geringe Konzentration der BrO' dicht an der Anode zulassen. In alkalischer Bromidlösung hingegen wird jener Vorgang eine große Rolle spielen und um so mehr an Umfang zunehmen, je mehr das Hypobromit im Elektrolyten sich anreichert, und je höher das Anodenpotential steigt. So wird die primäre Bromatbildung in diesem Falle schließlich einen stationären Zustand hervorrufen, in welchem ebensoviel Hypobromit aus dem primär frei gewordenen Brom sich bildet, als durch anodische Oxydation in Bromat übergeht.

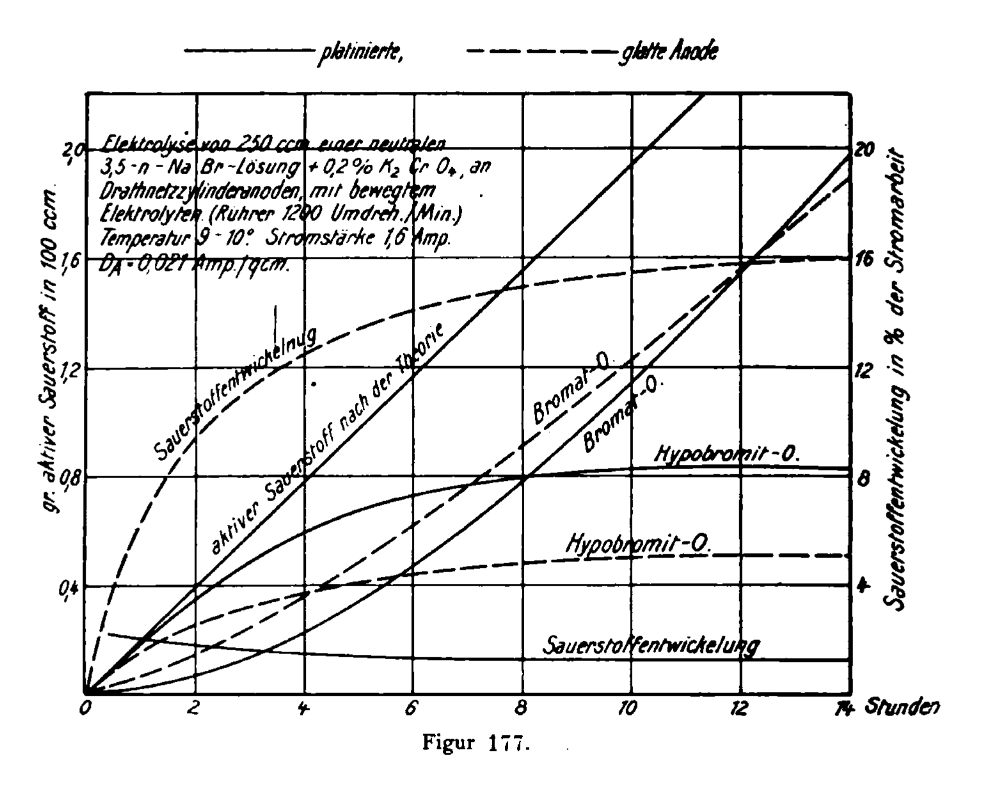
Aehnlich werden aber auch die Vorgänge bei der Elektrolyse neutraler Bromidlösungen zu einem in Bezug auf Hypobromit stationären Zustande führen, da nach den eben angeführten Gleichgewichten in der Nähe der Anode unterbromige Säure und Hypobromit zusammentreffen, und diese sehr viel schneller als die entsprechenden Chlorverbindungen aufeinander wirken (S. 656) und zur sekundären Bromatbildung führen müssen. Diese kann also auch in neutralen Bromidlösungen sicherlich von ganz anderer Bedeutung werden als die sekundäre Chloratbildung in neutraler Chloridlösung; bei der großen Reaktionsgeschwindigkeit, mit der in schwach saurer Lösung Hypobromit in Bromat übergeht, muß auch eine schmale Lösungsschicht, in der solche Lösung auftritt, zu sehr merklicher Bromatbildung auf diesem Wege führen, die bei fortgesetzt steigender Hypobromitkonzentration schließlich die gleiche Geschwindigkeit wie die Hypobromitbildung annehmen muß. Es wird also auch bei der Bromidelektrolyse das zunächst entstandene Hypobromit nur als Zwischenprodukt zur Bildung des Bromats als Hauptprodukt führen. Die Wege, auf denen das geschieht, sind aber für neutrale und alkalische Lösungen von denen verschieden, auf denen die Chloratbildung vor sich geht. Das kommt auch in der Art, wie die Bromidelektrolyse in ihrem Verlauf von den Arbeitsbedingungen abhängt, zum Ausdruck.

Um in diese Beziehungen einen klaren Einblick zu gewinnen, darf man hier nicht wie bei der Chloridelektrolyse im ruhenden Elektrolyten arbeiten, da, wenigstens in neutraler Lösung, die fast fehlende anodische Gasentwicklung zusammen mit der großen Löslichkeit des Broms im Elektrolyten keine auch nur annähernde Vermischung der anodischen und kathodischen Produkte gestatten würde; stets sinkt eine bromhaltige Lösung an der Anode herab und sammelt sich am Boden der Zelle an. Man gelangt hier nur in lebhaft bewegtem Elektrolyten zu gut vergleichbaren Ergebnissen; dabei ist selbstverständlich wieder der Elektrolyt mit einem kleinen Chromatzusatz zu versehen.

Der Gang der Elektrolyse einer lebhaft gerührten neutralen Natriumbromidlösung an einer Drahtnetzelektrode ist durch die Kurven der Figur 177 in gleicher Weise veranschaulicht, wie es oben für die Chloridelektrolyse geschah; auch hier beziehen sich wieder die ausgezogenen Kurven auf platinierte, die gestrichelten auf glatte Platinanoden. Die durch diese Kurven beschriebenen Erscheinungen sind streng nur mit den unter den gleichen Umständen bei der Chloridelektrolyse zu beobachtenden, d. h. den oben in der Uebersicht *B* (S. 675) zusammengestellten zu vergleichen. Während hier nur ganz geringfügige Konzentrationen an Hypohalogenit sich einstellen und sehr bald die von lebhafter Sauerstoffentwickelung begleitete Halogenatbildung die Vorgänge beherrscht, ist die Bromidelektrolyse durch eine über längere Zeit fortschreitende und zu recht beträchtlichen Konzen-

trationen führende Anreicherung des Hypohalogenits gekennzeichnet, während die Halogenatbildung erst später und auch dann — wenigstens an platinierter Anode — ohne größere Steigerung der Sauerstoffentwickelung einsetzt, um allmählich der vorherrschende Vorgang zu werden. Diese Unterschiede kennzeichnen die Verschiedenheit der Vorgänge, auf denen in beiden Fällen die Halogenatbildung beruht. Die anodische Chloratbildung bedarf, um größeren Umfang anzunehmen, wie wir sahen, nur ganz kleiner *ClO'*-Konzentrationen und verläuft theoretisch so, daß $^1/_3$ des Stromes zur Sauerstoffentwickelung dient. Die sekundäre Bromatbildung aber geht ohne Sauerstoffentwickelung vor sich, kann aber erst nach beträchtlicher Anreicherung von *BrO'* in ihrer Geschwindigkeit mit der Nachbildung der Hypohalogenits Schritt halten.

Ein weiterer interessanter Unterschied ergibt sich, wenn man die Kurven der Figur 177 mit denen der Figur 131 auf S. 672 vergleicht, wobei man sich aber er-



Figur 177.

innern muß, daß die letzteren für massive Anoden und die schwache Elektrolytbewegung gelten, wie sie durch die elektrolytische Gasentwickelung veranlaßt ist. Bei solchem Vergleiche zeigt sich, daß bei der Bromidelektrolyse auch am platinierten Platin die Hypohalogenitkurve sehr bald von der Geraden der theoretischen Stromausbeute abbiegt, dann aber nur verhältnismäßig langsam zum horizontalen Verlauf einschwenkt. Demgemäß beginnt die Bromatkurve schon frühzeitig anzusteigen, so daß auch verdünntere Hypobromitlösungen nicht mit sehr hoher Stromausbeute für Hypobromit zu erhalten sind. Dieser Unterschied kennzeichnet bei der Bromidelektrolyse die Umwandlung von Hypobromit in Bromat als rein chemischen Vorgang, bei der Chloridelektrolyse aber die des Hypochlorits in Chlorat als anodischen Entladungsvorgang. Jener muß schon bei kleiner Konzentration der Reaktionsteilnehmer merklich werden und stetig mit deren Konzentration an Geschwindigkeit zunehmen. Dieser aber bleibt unmerklich, auch wenn das Hypochlorit sich anreichert, bis es an der Anode die zu merklicher Entladung bei dem herrschenden Anodenpotential erforderliche Konzentration erreicht hat; dann

aber muß die Zunahme des Umfanges seiner Entladung und damit die Annäherung seiner Konzentration an den stationären Zustand eine schnelle sein.

Der Einfluß der verschiedenen Versuchsbedingungen auf den Gang der Elektrolyse neutraler Alkalibromidlösungen ist wieder durch die im stationären Zustande herrschende Hypobromitkonzentration und den auf die anodische Sauerstoffentwicklung entfallenden Anteil der Stromarbeit gekennzeichnet. Die folgende Uebersicht zeigt diese Einflüsse; ihre Angaben sind, wie schon bemerkt, mit denen der Uebersicht *B* (S. 675) für die Chloridelektrolyse vergleichbar.

Konzentration an $NaBr$	Temperatur in °C	D_A in Amp./qcm	Anode glatt			Anode platiniert		
			Höchstwert von BrO in g O auf 100 ccm	Betrag d. konstanten O_2-Entwicklung in % der Stromarbeit	Anodenpotential in Volt im stationären Zustande	Höchstwert von BrO in g O auf 100 ccm	Betrag und zeitliche Verschiebung d. O_2-Entwicklung in % der Stromarbeit	Anodenpotential in Volt im Verlaufe der Elektrolyse
3,5-*n*	3—4°	0,067	—	—	—	3,03	0,8	+1,14—1,28
	9°	0,008	0,34	6	+1,38	0,38	4,2	+0,96
	9°	0,021	0,50	15—16	+1,44	0,80	1,2—2,1	+1,00—1,01
	12°	0,067	0,48	15—16	+1,67	1,71	0,0—1,6	+1,11—1,13
	50°	0,021	0,079	2	+1,25	0,09	0,8	+0,99—1,00
	50°	0,067	0,15	6	+1,49	0,115	0,0—0,8	+1,08—1,11
1,2-*n*	9—11°	0,008	0,13	17—18	+1,50	0,21	7,6—4,5	+0,99
	8—11°	0,021	0,13	17	+1,56	0,45	4,6—2,3	+1,04—1,03
	12°	0,067	0,20	18	+1,69	—	—	—

An platinierter Anode ist, wie der — freilich meist schwache — zeitliche Anstieg des Anodenpotentials lehrt, der Verlauf der Elektrolyse kein streng reversibler; nur an kathodisch vorpolarisierter Anode zeigt sich in der ersten Zeit des Stromdurchganges der schwach depolarisierende Einfluß der steigenden Konzentration des Hypobromits (vgl. S. 649). In weiterer Erläuterung der oben schon erörterten allgemeinen Züge der Bromidelektrolyse zeigen diese Werte, daß in lebhaft bewegter Bromidlösung die Höchstwerte der Hypobromitkonzentration bei niederer Temperatur, soweit Vergleiche möglich sind, etwa 10mal so hoch liegen als die entsprechenden Grenzwerte des Hypochlorits. Demgemäß werden die nur unter besonderen Umständen bei der Chloridelektrolyse erreichbaren Hypohalogenitkonzentrationen von etwa 100 g Cl_2/l = 2,25 g O in 100 ccm bei der Bromidelektrolyse ohne Schwierigkeit noch erheblich übertroffen, da ohne besondere Maßnahmen Hypobromitkonzentrationen von 3 g O in 100 ccm zu erhalten sind.

Dem rein chemischen Verlaufe der Bromatbildung entspricht ferner die im Vergleich zu den entsprechenden Aenderungen der Hypochloritkonzentration sehr große Empfindlichkeit der Hypobromidkonzentration gegen Steigerung der Temperatur und ihr starkes Anwachsen mit der Stromdichte. Erhöht man diese so, daß man in einer gegebenen Apparatur die Stromstärke vergrößert, so muß der vermehrten Geschwindigkeit der Bildung des Hypobromits die der Bromatbildung sich anpassen. Da diese der Konzentration der BrO' proportional ist, müßte die Hypobromitkonzentration in gleicher Weise mit der Stromstärke wachsen, wenn nicht deren Erhöhung noch besonders durch Verbreiterung der Diffusionsschicht die Bromatbildung förderte. Würde man dagegen die Stromdichte durch Verkleinerung der Anode steigern, so würde die Verminderung des

für die sekundäre Bromatbildung verfügbaren Reaktionsraumes in gleichem Sinne wirken.

In stärkerer Bromidlösung stehen also, zumal auch die ganz geringfügige Sauerstoffentwickelung sich außer Beziehung zur Bromatbildung erweist, alle Erscheinungen mit der Vorstellung im Einklang, daß hier die Bromatbildung lediglich sekundär verläuft.

Etwas anders ist es für verdünntere Bromidlösungen. Gälte hier das gleiche, so müßte die im stationären Zustande auftretende Hypobromitkonzentration ansteigen, da die Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung mit sinkender Bromidkonzentration abnimmt[1]). In Wirklichkeit gehen aber die Höchstwerte der Hypobromitkonzentration in verdünnterer Bromidlösung herunter. Zugleich zeigt sich, daß jetzt eine erhebliche Sauerstoffentwicklung statthat, und daß diese zeitlich mit zunehmender Hypobromitkonzentration zurückgeht, ein Zeichen, daß die primäre Oxydation des Hypobromits jetzt eine erhebliche Rolle spielt. Offenbar läßt die in der Diffusionsschicht verminderte Geschwindigkeit der sekundären Bromatbildung genügend *BrO'* an die Anode vordringen, daß sie hier, zusammen mit der verminderten Konzentration der *Br'*, die Entladung von *OH'* befördern und nun der Einwirkung des frei werdenden Sauerstoffs in erheblichem Maße unterliegen.

Auch an glatter Anode, an welcher stets das Anodenpotential beträchtlich positiver als an der platinierten Anode liegt, zeigen sich bemerkenswerte Besonderheiten der Bromidelektrolyse. Unter Umständen ist die erreichbare Hypobromitkonzentration an beiden Elektrodenarten etwa die gleiche, unter anderen Verhältnissen am glatten Platin beträchtlich niedriger, wie es auch bei der Chloridelektrolyse in den allermeisten Fällen eintritt. Der erstere bei niederer Temperatur für kleine, bei höherer auch für größere Stromdichten in 3,5-*n*-*NaBr* beobachtete Fall ist immer durch niedere Sauerstoffentwicklung ausgezeichnet, während im anderen Falle, und zwar bei niederer Temperatur in stärkerer Bromidlösung, bei höherer in verdünnterer und auch bei kleinerer Stromdichte, mindestens 15% der Stromarbeit zur anodischen Sauerstoffentwicklung führen. Während dort sicherlich die Bromatbildung wieder wesentlich sekundär erfolgt, darf man wohl hier auch an primäre Oxydation des Hypobromits denken, welche durch das hohe Anodenpotential auch auf kleine *BrO'*-Konzentrationen wirken und damit die sekundäre Bromatbildung unterstützen kann.

Den Einfluß zunehmender Alkalität auf den Verlauf der Bromidelektrolyse an platinierter Anode lehrt für eine stärkere (3,5-normale) Bromnatriumlösung und für $D_K = 0{,}021$ Amp./qcm folgende Uebersicht:

Alkalität in Aequivalenten in 1 l	Höchstkonzentration des Hypobromits in g *O* in 100 ccm		Stationäre anodische Sauerstoffentwicklung in % der Stromarbeit		Anodenpotential ε_h in Volt im Verlauf der Elektrolyse	
	bei 9—10°	bei 50°	bei 9—10°	bei 50°	bei 9—10°	bei 50°
0,00	0,80	0,09	2,1	0,8	1,00—1,01	0,99—1,00
0,094	1,89	0,66	2,3	6	1,06—1,14	1,05—1,07
0,28	1,27	—	5,6	—	1,07—1,12	—
0,94	0,94	0,46	9,4	14	1,11—1,12	0,96—0,99
1,89	0,95	—	10,0	—	1,03—1,05	—

[1]) A. Skrabal, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **117**, 827 (1908); **120**, 45 (1911).

In Gegensatz zum Verhalten des Hypochlorits steigt beim Uebergang von neutraler zu schwach alkalischer Lösung die im stationären Zustande sich einstellende Konzentration des Hypobromits stark an und geht erst bei weiter vermehrter Alkalität zurück. Dies hat, wie der in jenem Falle noch geringe Betrag der anodischen Sauerstoffentwicklung lehrt, seinen Grund darin, daß bei der hier angewandten kleinen Alkalität und der herrschenden Stromdichte in starker Bromidlösung die Bromatbildung noch auf sekundärem Wege erfolgt, die nach der Anode vordringenden OH' diese noch nicht merklich erreichen und nur die Dicke der Diffusionsschicht, in der freie $HOBr$ vorliegt, vermindern. Erst wenn bei zunehmender Alkalität BrO' und die mit ihnen im Gleichgewicht stehenden OH' in einem solchen Maße bis an die Anode gelangen, daß letztere in der starken Bromidlösung reichlich mitentladen werden, tritt primäre Bromatbildung ein und unterstützt die immer langsamer werdende sekundäre Bromatbildung, bis bei weiterer Steigerung der Alkalität das an der Anode herrschende Konzentrationsverhältnis von BrO' und OH' keine merkliche Konzentration von $HOBr$ in der Anodennähe mehr bestehen läßt, die sekundäre Bromatbildung also ganz gegen die primäre zurücktritt. Je niedriger die Stromdichte ist, bei um so kleinerer OH'-Konzentration wird dieser Zustand eintreten. In $^1/_1$-n-alkalischer Lösung ist dies auch bei höherer Stromdichte sicher der Fall. Da hier die Anodenpotentiale um einige Zehntelvolt weniger positiv liegen als bei der Chloridelektrolyse (S. 666), und da die primäre Bromatbildung, zumal an platinierter Anode, von beschränkter Geschwindigkeit ist, wird sie nicht sofort alles an der Anode auftretende Hypobromit wieder verschwinden lassen, wie es bei dem höheren Potential die die primäre Chloratbildung begleitende anodische Chloratbildung in alkalischer Lösung mit dem Hypochlorit tut; das Hypobromit wird sich vielmehr hier mit Fortgang der Elektrolyse erheblich anreichern. Indem dies geschieht, wird aber der Umfang der primären Bromatbildung zunehmen und damit die anfangs reichliche Sauerstoffentwicklung zurückgehen, wie es Figur 178 in den auf platinierte Anode bezüglichen ausgezogenen Kurven veranschaulicht.

Der stationäre Zustand, der sich schließlich herausbildet, ist durch drei gleichzeitig stattfindende Anodenvorgänge gekennzeichnet:

$$\text{I.}\quad 2\,Br' + 2\oplus \rightarrow Br_2;\quad \text{I b.}\quad Br_2 + 2\,OH' \rightarrow BrO' + Br' + H_2O,$$

$$\text{II.}\quad BrO' + 4\,OH' + 4\oplus \rightarrow BrO_3' + 2\,H_2O,$$

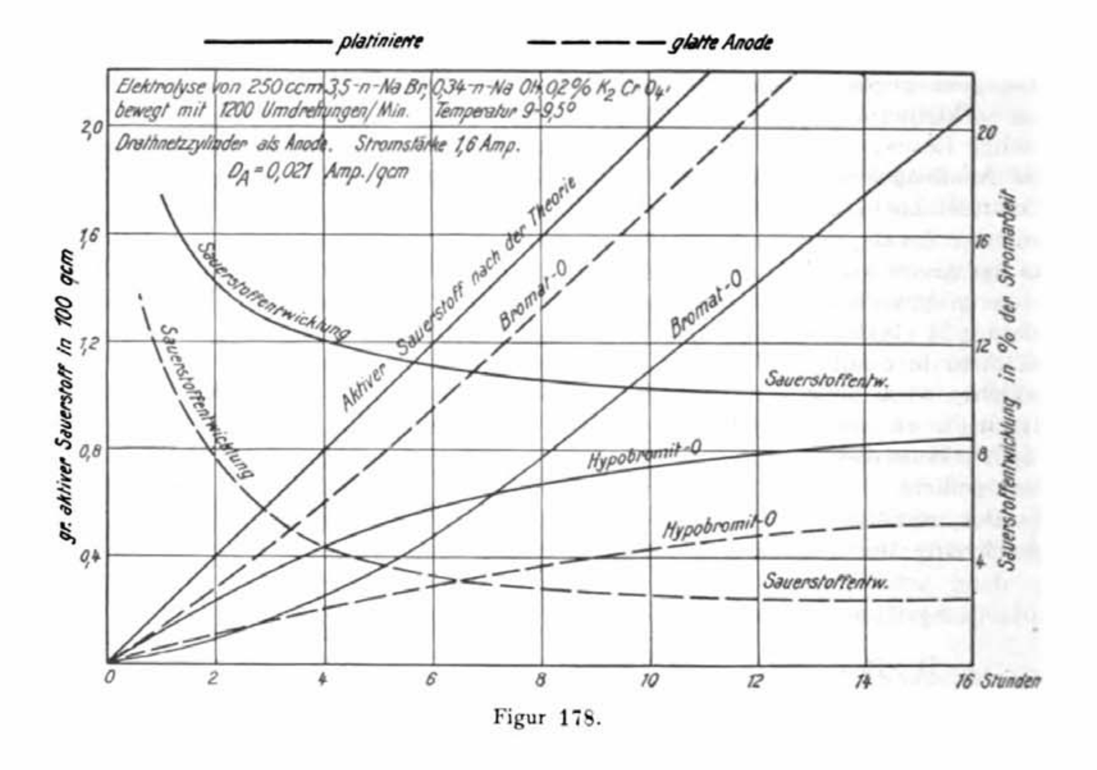
$$\text{III.}\quad 4\,OH' + 4\oplus \rightarrow O_2 + 2\,H_2O.$$

In die auf die Vorgänge I und II entfallende anodische Stromarbeit müssen diese sich also im Verhältnis 1 : 2 teilen. Da auf Vorgang III auch unter ihm günstigen Bedingungen anfangs etwa nur $^1/_4$ der Stromarbeit entfällt, muß daher mit Zunahme der Hypobromitkonzentration nicht nur Vorgang III, sondern auch Vorgang I zugunsten von Vorgang II zurücktreten. In dem Maße aber, als so durch Steigerung der OH'-Entladung die Sauerstoffbeladung der Anode zunimmt, verzögert sie sich auch, und Vorgang I kann wieder an Umfang etwas zunehmen, bis schließlich mit Erreichung eines konstanten Anodenpotentials auch die Stromverteilung zwischen den drei Vorgängen stationär ist. Da jene Konstanz nur sehr langsam sich einstellt, dauert es hier, wie Figur 178 im Vergleich mit Figur 177 lehrt, in alkalischer Lösung noch weit länger als in neutraler, bis die Hypobromitkonzentration konstant wird.

Während in neutraler Lösung im stationären Zustande ein elektrochemischer und ein rein chemischer Vorgang sich die Wage halten, sind es in stärker alkalischer Lösung zwei elektrochemische Vorgänge. Da beide durch Steigerung der

Stromdichte begünstigt werden, ist die Stromdichte hier ohne erheblichen Einfluß auf das Verhältnis beider Vorgänge, also auf die Hypobromitkonzentration im stationären Zustande, während Vorgang III mit steigender Stromdichte etwas geringer, die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff also etwas besser wird. Für die Stromdichte, auf welche sich obige Uebersicht bezieht, liegt der Grenzwert der Hypobromitkonzentration in stärker alkalischer Lösung wenig höher als in neutraler. Da er aber in letzterer sehr stark mit der Stromdichte ansteigt, wie wir sahen, kann er in alkalischer Lösung nur bei hoher Stromdichte kleiner sein als in neutraler, während er bei geringer Stromdichte dort erheblich höher liegen muß als hier; die Tatsachen stehen damit im Einklange.

Da ferner, nachdem Vorgang II allein die Bromatbildung übernommen hat, eine Erhöhung der $\dot{O}H'$-Konzentration nur Vorgang III begünstigen könnte, eine Steigerung des auf ihn entfallenden Anteils der Stromdichte ihn aber wieder



Figur 178.

verzögern muß, so ergibt sich, daß dann auch gesteigerte Alkalität den stationären Zustand kaum beeinflussen kann, wie es auch tatsächlich der Fall ist.

Auch die in neutraler Lösung hervorgetretene große Temperaturempfindlichkeit der Hypobromitkonzentration ist in stärker alkalischer Lösung sehr vermindert, da zwar Temperaturerhöhung auch die Geschwindigkeit der primären Oxydation einer gegebenen Hypobromitkonzentration steigert, andererseits aber zugleich die Sauerstoffentwicklung erleichtert.

An glattem Platin ist, wie früher (S. 663) erwähnt, die Geschwindigkeit der primären Oxydation des Hypobromits eine größere als an platinierter Anode. Daher wird jetzt das in stärker alkalischer Lösung dicht an der Anode entstehende Hypobromit alsbald großenteils in Bromat verwandelt, und es bleiben weit kleinere Mengen davon als an platinierter Anode im Elektrolyten, die wieder langsam sich bis zu einer stationären Konzentration anreichern. Dieser entspricht daher hier auch eine kleinere Sauerstoffentwicklung als an platinierter Anode. Die punktierten Kurven der Figur 178 erläutern dies. Be-

merkenswert ist, daß der Betrag der anodischen Sauerstoffentwicklung bei höherer Stromdichte sogar erheblich kleiner ist als in neutraler Lösung; die Stromausbeute der Bromatdarstellung liegt also an glattem Platin in stärker alkalischer Lösung höher als in neutraler, während an platinierter Anode das Umgekehrte der Fall ist.

Die auf den ersten Blick recht verwickelt erscheinenden Verhältnisse der Alkalibromidelektrolyse lassen sich also gut übersehen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Bromatbildung in neutraler und alkalischer Lösung auf zwei verschiedenen Vorgängen beruht; die Unterschiede gegen die Chloridelektrolyse ergeben sich daraus, daß hier die Chloratbildung von jenen beiden Vorgängen verschieden ist, dabei aber in neutraler und alkalischer Lösung auf gleichem Wege verläuft. Noch nicht näher untersucht ist der Verlauf der Bromidelektrolyse in angesäuerter Lösung; es läßt sich erwarten, daß dann auch an glattem Platin selbst bei höherer Stromdichte diese Elektrolyse ohne erhebliche Sauerstoffentwicklung verlaufen und selbst bei ganz schwacher Ansäuerung nur geringe Hypobromitkonzentrationen liefern wird.

b) Technische Anwendungen der Elektrolyse von Bromidlösungen.

α) Darstellung von Bromaten.

Die als Bromüberträger oder zu gewissen Oxydationen wertvollen Bromate werden am zweckmäßigsten durch Elektrolyse dargestellt, da diese, wie aus dem Vorangehenden ersichtlich, bei Gegenwart von Chromat in sehr einfacher Weise und mit einer der theoretischen nahe kommenden Stromausbeute diese Salze aus Bromidlösungen zu gewinnen gestattet. In größerem Umfange ist dieser Prozeß jahrelang technisch betrieben worden zur Gewinnung des bei der Auslaugung gewisser Golderze dem Cyanid zugefügten Bromid-Bromatgemisches. Einzelheiten sind darüber nicht bekannt geworden; auch sind eingehendere, auf die zweckmäßigste Art der elektrolytischen Darstellung von Bromaten gerichtete Laboratoriumsversuche nicht bekannt gegeben. Man darf aber aus dem Vorangehenden in dieser Hinsicht folgendes schließen: Da als Anodenmaterial kaum etwas anderes als glattes Platin in Frage kommt, und dieses zwecks möglichst weitgehender Ausnutzung mit hoher Stromdichte, z. B. 0,06 bis 0,1 Amp./qcm, belastet werden und dadurch auch die Badtemperatur eine erhöhte sein wird, kann man eine neutrale Bromidlösung benutzen, kann jedoch durch ganz schwaches Ansäuern (z. B. mit etwas Bikarbonat) oder auch durch Zugabe von Alkali die Ausbeute noch ein wenig verbessern. Dabei wird man in jedem Falle den Elektrolyten mit Chromat versetzen und gut bewegen. Natriumbromidlösungen sind wesentlich günstiger als solche von Kaliumbromid, da die Schwerlöslichkeit des Kaliumbromats leicht recht dichte, spannungsverbrauchende Ueberzüge von diesem Salz auf der Anode entstehen läßt; sie stören den freien Zutritt des Elektrolyten zur Anode und damit die primäre Bromatbildung und veranlassen eine verhältnismäßig starke Anreicherung des Hypobromits und vermehrte Sauerstoffentwicklung.

Ob als Anoden solche von Eisenoxyduloxyd in Betracht kommen, wird davon abhängen, wie weit solche den Vorgang $2\,MOBr \rightarrow 2\,MBr + O_2$ katalytisch beschleunigen, und wie weit dies durch schwache Ansäuerung des Elektrolyten eingeschränkt werden kann. Auch an die Benutzung von Kohlenanoden könnte man angesichts der geringen Sauerstoffentwicklung bei der Bromidelektrolyse denken; die durch dauerndes Zuwandern der BrO_3' in die Poren der Kohle auch für Natriumsalzlösungen mögliche Sättigung an Bromat und dessen Kristalli-

sation aber könnte die Kohlen mechanisch zerbröckeln oder zum Bersten bringen; man wird daher Kohlen zweckmäßig wohl nur als Kathoden verwenden, könnte also an die Benutzung einer dem SCHUCKERTschen Bleichelektrolyseur (S. 701) entsprechende Apparatur denken.

β) *Gewinnung von Brom.*

Auch für die technische Gewinnung des Broms hat man sich bemüht, die Elektrolyse nutzbar zu machen. Ausgangsmaterial hierfür ist die Endlauge, welche bei der Gewinnung der Kalisalze abfließt. Diese enthält neben viel Chlormagnesium (30 bis 32%) einige Prozente an Sulfaten sowie an Kalium- und Natriumsalzen und 0,2 bis 0,3% Brom als Bromid. Dessen Abscheidung kann rein chemisch durch Einleiten von Chlor in solche Lösungen geschehen: $Cl_2 + 2Br' \rightarrow Br_2 + 2Cl'$. Da dieser Vorgang darauf beruht, daß das Chlor ein erheblich höheres Potential besitzt als das Brom, so muß dieses durch Elektrolyse vor dem Chlor anodisch abgeschieden werden. An der Kathode entsteht dabei Magnesiumhydroxyd, welches, zum Teil wenigstens, in der starken Chlormagnesiumlösung gelöst bleibt. Ob und wieweit das freie Brom mit dem Magnesiumoxychlorid unter Bromatbildung zu reagieren vermag, ist eine noch offene Frage. Jedenfalls muß, angesichts der geringen Konzentration des Broms in der anzuwendenden Lösung, die Elektrolyse mit geringer Stromdichte und Stromkonzentration betrieben werden, und muß der Elektrolyt, der letzteren Absicht gemäß, damit auf ein gegebenes Lösungsvolumen nur die zur Entbromung erforderliche Strommenge kommt, mit einer der Stromstärke und seinem Bromidgehalt entsprechenden Geschwindigkeit das Bad durchfließen. Eine zu kleine Strommenge läßt die Entbromung unvollständig, eine zu große muß Chlor bzw. unterchlorige Säure geben, welche Brom zu Bromsäure oxydieren könnte [1]). Da Stromstärke und Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten leichter zu regeln sind, als es früher für die Abmessung des zur rein chemischen Bromabscheidung erforderlichen Chlors der Fall war, hat man die elektrolytische Arbeitsweise ausgebildet. Aus der dabei mit Brom beladenen, die Bäder verlassenden Lösung wird durch Destillation das Brom ausgetrieben.

Von den zur elektrolytischen Bromgewinnung technisch nutzbar gewordenen Vorkehrungen sei nur die sehr einfache Anordnung nach H. KOSSUTH [2]) hier beschrieben, welche z. B. in einer Staßfurter Fabrik mehrere Jahre in Betrieb war, aber schon seit längerer Zeit wieder verlassen ist. Der Apparat war ein langgestrecktes, aus Granitplatten oder Zement hergestelltes Bad, in welchem eine Anzahl Kohlenplatten als Mittelleiter angeordnet waren, und zwar so, daß sie auf dem Boden des Bades aufstanden und über die Oberfläche des Elektrolyten herausragten, während sie abwechselnd an eine Seite des Bades sich anlehnten und auf der anderen einen Spielraum von einigen Zentimetern frei ließen, ähnlich wie es in einem älteren von KELLNER zur Herstellung von Bleichlauge angegebenen Apparate [3]) der Fall war. Der etwa 60° warme Elektrolyt durchfloß mit großer Schnelligkeit im Zickzack um die Elektroden herum das Bad. Hierbei wird an der Anode Brom abgeschieden, an der Kathode entsteht Magnesia, welche in erheblichem Maße sich abscheidet und an die Oberfläche des Elektrolyten steigt, während zugleich wohl auch Magnesiumoxychlorid in der Lösung sich bildet. Die ungelöste Magnesia reagiert nicht merklich mit dem Brom, wird

---

[1]) Die früher verbreitete Ansicht, daß die Bromverluste auf Entstehung von Chlorbrom beruhen, ist zu verlassen, seitdem sich gezeigt hat [P. LEBEAU, Compt. rend. **143**, 589 (1906); B. J. KARSTEN, Z. anorg. Ch. **53**, 365 (1907)], daß diese Verbindung nicht existiert.

[2]) D. R. P. 103644 (1897); Z. Elektroch. **6**, 240 (1899).

[3]) D. R. P. 76115 (1893).

aber vor der Destillation der Lösung durch Absitzenlassen aus ihr entfernt. Es scheint, daß eine weitgehende Entbromung der Lösung bei diesem Apparat erreicht wurde, allerdings nur mit sehr erheblichen Stromverlusten. Diese dürften in erster Linie durch die zwischen den einzelnen Elektroden eintretenden Nebenschlüsse, dann aber auch dadurch veranlaßt gewesen sein, daß gelöstes Brom an der Kathode wieder zu Bromion reduziert wurde. Die Stromausbeute wird daher wohl nur ausnahmsweise den in der Patentschrift genannten Betrag von 50% erreichen; sie soll im Dauerbetriebe nur 40% betragen haben. Die Spannung an jeder Einzelzelle beträgt mindestens 3 Volt; bei 50% Stromausbeute werden also für 1 Grammatom Brom mindestens $\frac{3 \cdot F}{0{,}5} = 6 \cdot F$ Wattsekunden gebraucht, während die elektrolytische Herstellung von 1 Grammatom Chlor bei 4 Volt und 90% Stromausbeute, also keineswegs den günstigsten Bedingungen, nur $\frac{4 \cdot F}{0{,}9} = 4{,}4 \cdot F$ Wattsekunden verlangt. Es ist also billiger, das Brom durch Elektrolytchlor auszutreiben, als durch unmittelbare Elektrolyse nach dem KOSSUTHschen Verfahren. Durch Benutzung von Diaphragmenapparaten[1]) kann man freilich die Stromausbeute bei der Bromdarstellung verbessern, allerdings durchaus auf Kosten der Einfachheit und Betriebssicherheit der Apparatur. Dabei ist aber immer noch zu bedenken, daß dieser Prozeß, im Gegensatz zur Chlorgewinnung, nach der Beschränktheit im Vorkommen und im Absatze des Broms nur mit verhältnismäßig kleinen, also teuer herzustellenden (S. 35) Mengen von elektrischer Energie betrieben werden kann. Auf der anderen Seite ist die Schwierigkeit, welche die Abmessung der zur Bromabscheidung auf chemischem Wege gerade erforderlichen Chlormengen früher bot, durch Benutzung des genau abwägbaren flüssigen Chlors gehoben. Dadurch haben die Fortschritte bei der elektrolytischen Gewinnung und der Verflüssigung des Chlors der elektrolytischen Abscheidung des Broms ihre technische Bedeutung genommen.

5. Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalijodide[2]).

Das zur reversiblen Jodabscheidung erforderliche Potential beträgt in $^1/_1$-n-KJ-Lösung etwa + 0,56 Volt; es liegt also stets weit niedriger als das zur OH'-Entladung aus $^1/_1$-n-OH'-Lösung benötigte. Es können also Jodsauerstoffverbindungen durch Elektrolyse sowohl neutraler wie alkalischer Alkalijodidlösungen mit theoretischer Stromausbeute dargestellt werden, sofern man durch Chromatzusatz ihre Reduktion ausschließt, und die Entladung der Jodionen keine erheblichen Verzögerungen erfährt.

Bei der Elektrolyse einer n e u t r a l e n Jodkaliumlösung verbleiben, wie wir oben (S. 653 u. 655) gesehen haben, in den aus dem anodisch abgeschiedenen Jod und dem kathodisch frei werdenden Alkali in der Lösung sich einstellenden Gleichgewichten:

$$J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J',$$
$$HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O$$

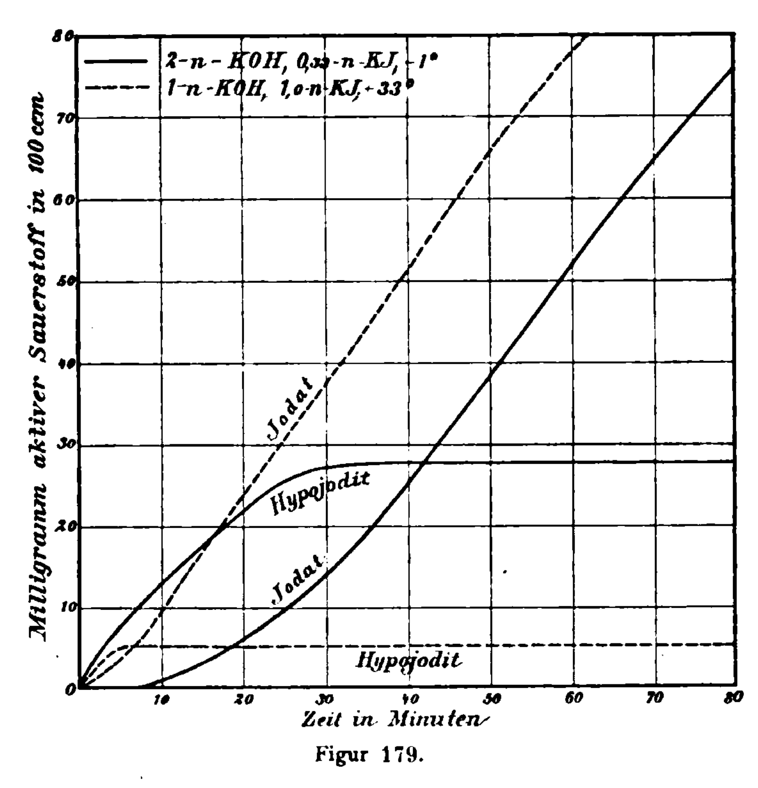
gewisse kleine Mengen Jod und Alkali nebeneinander bestehen, während der Hypojoditsauerstoff unter diesen Umständen fast momentan in Jodatsauerstoff

---

[1]) Ein Verfahren zur Bromabscheidung mit Diaphragma ist von A. WUENSCHE (Jahrb. f. Elektroch. 7, 347) ausgearbeitet und von den konsolidierten Alkaliwerken in Westeregeln mehrere Jahre betrieben worden. Näheres siehe erste Auflage dieses Buches, S. 433.

[2]) F. FOERSTER und K. GYR, Z. Elektroch. 9, 215 (1903); F. HERRSCHEL, Dissert. Leipzig 1912; F. FOERSTER, Z. Elektroch. 22, 89 u. ff. (1916).

sich verwandelt (S. 656). Es muß also hier neben jenen Mengen Jod und Alkali und sehr kleinen Mengen zurückbleibender unterjodiger Säure Jodat das einzige, der rein chemischen Umwandlung des Hypojoditsauerstoffs entstammende Produkt der Elektrolyse sein.



Figur 179.

In alkalischer Lösung werden die freibleibenden Jodmengen sehr klein, zugleich aber wird auch die Umwandlung des Hypojodits in Jodat eine langsamere als dort. Sie ist aber, wie oben erwähnt (S. 657), immer noch eine sehr rasche. Immerhin kann man jetzt das Hypojodit als erstes Produkt der Elektrolyse analytisch nachweisen und feststellen, daß im Fortgange der Elektrolyse die Hypojoditkonzentration immer langsamer zunimmt und schließlich konstant wird, während das anfänglich kaum wahrnehmbare Jodat immer reichlicher entsteht und schließlich allein noch seine Konzentration vermehrt. Dies wird belegt durch die Kurven in Figur 179; die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf eine bei -1^{0} und 0,5 Ampere an einer lebhaft bewegten Winklerschen Drahtnetzelektrode in 2-*n*-*KOH*, 0,33-*n*-*KJ*-Lösung ausgeführte Elektrolyse. Da die Geschwindigkeit der rein chemischen Jodatbildung in alkalischer Lösung stark mit steigender Temperatur zunimmt, und ferner anwächst, wenn die Konzentration der *OH'* kleiner und die der *J'* größer wird, so müssen alle diese Momente die im stationären Zustande auftretende Konzentration des Hypojodits herabsetzen. Das ist auch tatsächlich der Fall; die punktierten Kurven in Figur 179 geben ein Beispiel hierfür. Sie beziehen sich auf eine 33^{0} warme, 1-*n*-alkalische 1-*n*-*KJ*-Lösung, während im übrigen die auch für die ausgezogenen Kurven gültigen Bedingungen vorhanden waren. Auch mit der Stromdichte steigt die Hypojoditkonzentration an, bis der vermehrten Geschwindigkeit der Nachlieferung des Hypojodits diejenige seiner Umwandlung wieder entspricht. Die Erscheinungen stimmen in allen Einzelheiten mit der Auffassung überein, daß bei der Jodidelektrolyse die Halogenatbildung in neutraler und in alkalischer Lösung lediglich sekundär aus dem zunächst entstandenen Hypojodit erfolgt.

Eine Abweichung vom normalen Verlaufe der Jodidelektrolyse tritt ein, wenn die Entladung der Jodionen erhebliche Verzögerungen erfährt. Diese sind, wie oben (S. 650) bemerkt, durch Sauerstoffbeladung von Platinanoden möglich; solche tritt während der Jodidelektrolyse in erheblich störendem Maße nur an glatten Platinanoden auf, und zwar um so leichter, je größer im Elektrolyten das Verhältnis *OH*/*J* wird, und je höher die Temperatur ist. Während unter normalen Verhältnissen der selbst in neutraler Jodidlösung nicht ganz fehlende

zeitliche Anstieg des Anodenpotentials auch bei lange andauernden Elektrolysen dessen Wert nur um Zentivolte über den Betrag der reversiblen Jodabscheidung erhöht, kann durch Begünstigung der Sauerstoffbeladung der Platinanode dieser Anstieg im Verlaufe der Elektrolyse plötzlich bis zu Potentialen von + 1,0 bis + 1,3 Volt hinaufschnellen und zur anodischen Sauerstoffentwicklung führen. Ist das Konzentrationsverhältnis *OH/J* nahe an 1, so tritt dies bei gewöhnlicher Temperatur auch bei langer Elektrolyse nicht ein; bei 40° aber ist das Auftreten des hohen Potentials unvermeidlich, und nur die Strommenge bis zu seinem Eintritt ist um so kleiner, je höher das Verhältnis *OH/J* ist: wenn dieses zwischen 0,1 und 3 wechselt, beginnt die anodische Sauerstoffentwicklung bei 40° in etwa 2 bzw. 0,1 Amperestunden. Bei starkem Vorwiegen des Alkalis und einer Verminderung der Jodidkonzentration, wie es in 0,9-*n*-*KOH* 0,33-*n*-*KJ* der Fall ist, beginnt selbst bei der kleinen Stromdichte von 0,004 Amp./qcm und bei 12° der rasche Potentialanstieg schon nach 0,1 Amperestunde; die anodische Sauerstoffentwicklung kann dann schnell bis 90% der Stromausbeute erreichen. An platinierter Anode bleiben diese Störungen in diesem Maße aus, können aber auch hier durch anodische Vorpolarisierung der Elektrode in schwachem Maße hervorgerufen werden.

Für die Darstellung jodsaurer Salze ist die Elektrolyse von Jodkaliumlösungen der einfachste und ausgiebigste Weg. Da bei Benutzung neutraler Jodkaliumlösungen leicht freies Jod auf der Anode sich abscheidet oder in das auskristallisierende Jodat gelangt, so elektrolysiert man zweckmäßiger schwach alkalische Jodidlösungen, z. B. eine solche mit 15 bis 25 g *KJ* und 0,2 g K_2CrO_4 in 100 ccm, welche durch freies Alkali etwa 0,2-normal ist. Als Anode benutzt man ein möglichst glattes Platinblech und arbeitet nicht über Zimmertemperatur und mit nicht zu hoher Stromdichte, von z. B. 0.01 Amp./qcm, so lange, bis eintretende Sauerstoffentwicklung unter starker Steigerung der Klemmenspannung die Stromausbeute unter die theoretische herabsetzt. Es scheidet sich dabei, sei es, daß man Kalium- oder Natriumjodid elektrolysiert, das ziemlich schwer lösliche Jodat reichlich ab, und der Elektrolyt kann nach Ergänzung seines erheblich aufgebrauchten Jodidgehaltes zu einer weiteren Operation dienen. Ist die Stromdichte zu hoch oder die Anode zu rauh, so überzieht sie sich mit einem dichten Diaphragma von Jodat, hinter welchem nur eine sehr verdünnte Jodidlösung unter reichlicher Sauerstoffentwicklung und starkem Spannungsverbrauch zur Elektrolyse gelangt.

Werfen wir schließlich noch einen zusammenfassenden Rückblick auf den Verlauf der anodischen Vorgänge bei der elektrolytischen Entstehung der Halogenate, so ergibt sich folgende vergleichende Zusammenstellung:

Es entsteht	in schwachsaurer Lösung	in neutraler Lösung	in stärker alkalischer Lösung
Chlorat	wesentlich sekundär, daneben durch anodische Entladung von ClO'	durch anodische Entladung von ClO'	wesentlich durch anodische Entladung von ClO', daneben vielleicht auch durch anodische Oxydation von ClO'
Bromat	sekundär	wesentlich sekundär, daneben durch anodische Oxydation von BrO'	durch anodische Oxydation von BrO'
Jodat	sekundär	sekundär	sekundär

In dem Maße, wie mit steigendem Atomgewicht der Halogene die Geschwindigkeit der rein chemischen Halogenatbildung wächst, überwiegt diese auch immer mehr bei der elektrolytischen Darstellung der Halogenate. Auch die Tatsache, daß die primäre Oxydation beim Hypobromit weit stärker als beim Hypochlorit hervortritt, erscheint in Parallele mit den rein chemischen Vorgängen bei der Halogenatbildung, da diese, wie oben (S. 655) gezeigt, als Oxydationsvorgänge angesehen werden dürfen, denen die Hypohalogenitionen unterliegen.

6. Quantitative Trennung und Bestimmung der Halogene durch Elektrolyse.

Angesichts der großen Unterschiede, welche die Halogenpotentiale untereinander zeigen, liegt der Gedanke nahe, für die Lösung der schwierigen Aufgabe, die Salze der Halogene quantitativ nebeneinander zu bestimmen, für welche wir oben (S. 165) schon die potentiometrischen Verfahren als geeignet kennen lernten, auch in der Weise den Weg der Elektroanalyse zu beschreiten, daß man die verschiedenen Halogenionen mittels abgestuftem Anodenpotential eins nach dem anderen quantitativ abzuscheiden versucht. Beruhen doch auch die mancherlei zur direkten Trennung der Halogene angegebenen rein chemischen Arbeitsweisen darauf, daß man Oxydationsmittel von abgestuftem Oxydationspotential auf die Halogenionen einwirken läßt[1]). Bedenkt man aber, daß das Oxydationspotential eines Oxydationsmittels im Verlauf seiner Wirksamkeit abnehmen muß, man aber eher eines steigenden Potentials bedarf, um auch die letzten Mengen eines Halogenions zum Halogen zu oxydieren, und wie stark Oxydationspotentiale durch Konzentrationsveränderungen beeinflußt werden, so erkennt man, wie unsicher leicht solche Methoden gegenüber stark wechselnden Anforderungen sein können, und daß es günstiger wäre, durch Anwendung genau regulierbarer Anodenpotentiale die Trennung der einzelnen Halogene zu vollziehen. Der Durchführung dieser Aufgabe stehen aber beträchtliche Schwierigkeiten im Wege.

Für die Zersetzungsspannungen $^1/_1$-normaler Halogenwasserstoffsäuren sind folgende Werte gefunden[2]):

$^1/_1$-n-HCl 1,31 Volt,
$^1/_1$-n-HBr 0,94 Volt,
$^1/_1$-n-HJ 0,52 Volt.

Daß diese Werte niedriger liegen als die auf die Normalwasserstoffelektrode bezogenen Halogenpotentiale (S. 643 bis 645) darf nicht überraschen, da diese sich ja auf den Zustand der Sättigung der Lösung mit Halogen beziehen, der erste geringe Stromdurchgang durch eine Halogenidlösung aber die Lösung um die Anode mit dem freien Halogen noch nicht sättigt (vgl. S. 305).

In Anbetracht obiger Werte der Zersetzungsspannungen sollte der Strom aus einer sauren, durch $H^{\cdot}$ $^1/_1$-normalen Jodidlösung praktisch alles Jod und keine merkliche Menge Brom abscheiden, solange seine Spannung etwa 0,93 Volt nicht überschritte, und dann sollte er, nachdem er dies vollzogen, alles Brom ohne merkliche Mengen von Chlor in Freiheit setzen, wenn man eine Spannung von höchstens etwa 1,30 Volt an die Elektroden anlegt. Ein solches Verhalten wäre aber nur möglich, wenn die Zersetzungsspannungen der Halogenwasserstoffsäuren

---

[1]) F. A. GOOCH, Ber. d. D. Chem. Ges. Ref. **23**, 436, 703 (1890); P. JANNASCH und K. ASCHOFF, Z. anorg. Ch. **1**, 144 (1892); **5**, 8 (1893); P. JANNASCH und E. KOELITZ, **15**, 66 (1897); F. W. KUESTER, Chem. Z. 1898, **2**, 311; H. DITZ und B. M. MARGOSCHES, Chem. Ztg. **28**, 271 (1904); vgl. auch F. P. TREADWELL, Analytische Chemie, 5. Aufl., **2**, 542.

[2]) M. LE BLANC, Z. phys. Ch. **8**, 299; **12**, 333; E. BOSE, Z. Elektroch. **5**, 159 (1898).

in demselben Maße als strenge Grenzwerte gelten dürften wie für Metallsalzlösungen. Das ist aber nicht der Fall, weil die Halogene zum Unterschiede von den Metallen in Wasser löslich sind. Es kann also ein freies Halogen aus saurer Lösung schon bei Spannungen abgeschieden werden, die etwas unter den oben angeführten Werten der Zersetzungsspannung liegen und zwar um so eher, je mehr die Arbeitsbedingungen seine Entfernung aus der unmittelbaren Umgebung der Anode begünstigen. Dazu kommt aber vor allem, daß das vom Strome anodisch freigemachte Halogen im Elektrolyten an die Kathode gelangt und hier wieder zum Halogenion reduziert wird; es bildet sich dabei schließlich ein stationärer Zustand aus, in welchem die kathodischen Vorgänge die anodischen vollständig wieder aufheben. Bei der rein chemischen Trennung der Halogene durch verschiedene Oxydationsmittel tritt ähnliches nicht ein; durch anodische Entladung mit abgestuftem Potential an einer unlöslichen Anode sind diese Verfahren also in saurer Lösung nicht zu ersetzen.

Will man das Ziel in alkalischer Lösung erreichen, so stellt sich die neue Schwierigkeit ein, daß die depolarisierende Wirkung der *OH'* auf die Halogenentladung den Abstand der Halogenpotentiale vermindern, ja gänzlich überbrücken kann. So ist z. B. in $^1/_1$-*n*-alkalischer Chloridlösung schon bei einem Anodenpotential von + 0,93 bis 0,99 Volt, also bei Werten, die weniger positiv liegen als das Brompotential, eine geringe Hypochloritbildung nachweisbar [1]. Daher mußte sich eine Trennung von *Br'* und *Cl'* bei einem zwischen dem Brom- und Chlorpotential liegenden Anodenpotential an platinierter Anode auch in schwach alkalischer Lösung als undurchführbar erweisen.

Dagegen ist der Abstand des Potentials des Jods von dem des Broms groß genug, daß diese Schwierigkeit die elektrolytische Trennung des Jods von Brom und Chlor in schwach alkalischer Lösung nicht verhindert; sie ist vielmehr unter diesen Umständen mit großer Genauigkeit durchführbar [2]. Man benutzt als Anode einen platinierten, kathodisch vorpolarisierten Drahtnetzzylinder und eine aus Platindraht bestehende Kathode, fügt dem 0,01- bis 0,1-*n*-alkalisch gemachten Elektrolyten zur Vermeidung der Reduktion des Jodats auf 100 ccm 0,01 bis 0,02 g K_2CrO_4 hinzu und elektrolysiert mit einer Spannung von 1,6 Volt 20 bis 24 Stunden lang. Dann ist auch bei Gegenwart von Bromid in $^1/_1$-normaler Konzentration und bei Sättigung der Lösung mit Chlorid alles Jodid in Jodat verwandelt, ohne daß von einem der anderen Halogene eine Sauerstoffverbindung entstanden ist. Die oxydimetrische Bestimmung des Jodats, bei welcher die Menge des zugesetzten Jodats in Rechnung zu ziehen ist, gibt auf jedes vorhanden gewesene Aequivalent Jodidjod 6 Aequivalente Jodatsauerstoff. Die letzten Mengen Jod werden immer schon unter beginnender Sauerstoffentwicklung abgeschieden. Da dadurch bei einer späteren Wiederbenutzung die Entladung der *J'* eine beträchtliche Verzögerung erleiden kann, ist die platinierte Anode vor jeder neuen Benutzung zu solchen Analysen kurze Zeit kathodisch zu polarisieren. Infolge der starken Verzögerung, welche bei Größerwerden des Verhältnisses *OH'*/*J'* in der Lösung die Jodabscheidung an glatten Platinanoden erfährt, dürfen solche für diese Bestimmung nicht angewandt werden.

Die anodische Bestimmung und Trennung der Halogene ist aber noch auf anderer Grundlage möglich, nämlich auf Grund der schon bei ihrer potentiometrischen Bestimmung benutzten Unterschiede in der Löslichkeit der Silberhalogenverbindungen. Macht man nämlich eine Silberelektrode, am besten einen versilberten Drahtnetzzylinder in einer Halogensalzlösung zur Anode, so verwandelt sich das Silber oberflächlich in das betreffende Silberhalogenid, und in dieser Gestalt kann das Halogenion quantitativ und in leicht zu trocknender und zu wägen-

[1] F. Foerster und E. Mueller, Z. Elektroch. 9, 201 (1903); vgl. auch S. 666.
[2] E. Mueller, Ber. d. D. Chem. Ges. 35, 950 (1902).

der Form anodisch niedergeschlagen werden [1]). Es handelt sich hier also nicht um Entladung der Halogenionen, sondern um deren Fällung durch das anodisch sich lösende Silber. Je schwerer löslich das Silberhalogenid ist, um so geringerer anodischer Polarisierung bedarf es zu seiner Abscheidung auf der Anode. Das zur quantitativen Abscheidung eines Halogens aus einer Halogenidlösung nach diesem Verfahren erforderliche Potential findet man aus der in der angewandten Halogenidlösung möglichen Konzentration der Silberionen. Das Potential des Silbers für die Silberionenkonzentration $c_{Ag^{\cdot}}$ beträgt (S. 181):

$$\varepsilon_h = (+\,0{,}80 + 0{,}058 \log c_{Ag^{\cdot}})\ \text{Volt.}$$

Nehmen wir die Konzentration des Jodidjods in den zu analysierenden Lösungen $= c_{J'}$ an, und sei sie gering genug, daß die elektrolytische Dissoziation des Jodids als eine vollständige angenommen werden darf, so muß $c_{Ag^{\cdot}} \times c_{J'}$ gleich dem Löslichkeitsprodukt L des Jodsilbers sein (S. 76)

$$c_{Ag^{\cdot}} \times c_{J'} = L.$$

Die Löslichkeit von Jodsilber in Wasser beträgt nach Leitfähigkeitsmessungen (S. 121) $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ Mol AgJ in 1 l [2]), das Produkt $c_{Ag^{\cdot}} \times c_{J'}$ in dieser Lösung ist also

$$c_{Ag^{\cdot}} \times c_{J'} = L = (1{,}5 \cdot 10^{-8})^2.$$

Demnach ergibt sich für das fragliche Potential

$$\varepsilon_h = +\,0{,}80 + 0{,}058 \log \frac{(1{,}5 \cdot 10^{-8})^2}{c_{J'}}.$$

Sei nun die angewandte Jodidlösung 0,03-normal gewesen, und sollte das Jod bis auf 0,1 % seiner Menge genau gefunden werden, so ergibt sich, daß das Anodenpotential hierbei mindestens:

$$\varepsilon_h = +\,0{,}80 - 0{,}82 = -\,0{,}02\ \text{Volt im Anfang,}$$
$$\text{und } +\,0{,}80 - 0{,}64 = +\,0{,}16\ \text{Volt am Schlusse}$$

der Elektrolyse betragen muß. Aehnlich ergibt sich aus den Löslichkeiten von Bromsilber ($= 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ Mol im Liter) und von Chlorsilber ($= 1{,}06 \cdot 10^{-5}$ Mol im Liter), daß die Elektrolyse einer 0,03-normalen Lösung eines Bromids oder Chlorids an einer Silberanode bei Potentialen, welche nicht weniger positiv als + 0,15 Volt bzw. + 0,31 Volt sind, beginnen kann. Praktisch führt man das Verfahren so aus, daß man bestimmte Badspannungen aufrecht erhält und dabei dafür sorgt, daß dabei das Kathodenpotential keine zu starken Aenderungen erfährt. Dazu benutzt man ein mit dem Anodendrahtnetz konzentrisch angeordnetes zylindrisches, platiniertes Platindrahtnetz und erteilt dem Elektrolyten einen bestimmten Gehalt an Schwefelsäure. Ist die Stromstärke dabei auf Null herabgegangen, so ist die Bestimmung beendet; durch lebhafte Bewegung des Elektrolyten wird auch hier dieser Punkt in sehr verkürzter Zeit erreicht. Würde hierbei der Luftsauerstoff Zutritt haben, so würde er bei der gegen Ende sehr geringen Stromstärke die Kathode sehr stark depolarisieren und eine solche Steigerung des Anodenpotentials veranlassen, daß Silber in den Elektrolyten überginge und in diesem zur Fällung von Halogensilber bzw. zur kathodischen Abscheidung von

---

[1]) G. VORTMANN, Monatshefte f. Chemie **15**, 280 (1894); **16**, 674 (1895). Die Versilberung muß aus ammoniakalischer Silberoxalatlösung geschehen, da aus cyankalischer Lösung stets kleine Mengen KCN in das Silber mit übergehen (F. A. GOOCH und H. L. READ, Z. anorg. Ch. **64**, 287 [1909]).

[2]) F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Ch. **50**, 355 (1905).

Silber Anlaß gäbe. Man muß daher den Elektrolyten unter ganz sauerstoffreiem Wasserstoff halten. Unter solchen Bedingungen ist in $^{1}/_{1}$-*n*-schwefelsaurer Lösung die Bestimmung von *J'* mit 0,13 Volt und von *Br'* mit 0,35 Volt Klemmenspannung quantitativ durchführbar; auch lassen sich *J'* und *Br'* in je 0,01-*n*-Lösung auf diese Weise quantitativ voneinander trennen und eins nach dem anderen bestimmen. Ob Gleiches auch mit kleinen *J'*-Mengen gegenüber einem Bromüberschuß möglich ist, steht noch dahin[1]).

Zur Chlorbestimmung auf diesem Wege kann man mit 0,50 Volt Klemmenspannung gelangen. Doch ist das Verfahren hier aus noch nicht ganz geklärtem Grunde ein unsicheres. Es steigt nämlich, jedenfalls durch mechanische Passivität, gegen Ende der Chlorabscheidung, das Anodenpotential so hoch, daß kleine Mengen von Halogensauerstoffsäuren an der Anode entstehen. Da dies auch eine Entladung von *OH'* bedingt, entsteht auf der Silberanode etwas Silberoxyd (das freilich durch Erhitzen der Anode auf etwa 500° wieder zerlegt werden kann), andererseits können durch die ClO_3' bzw. *ClO'* kleine Mengen Silber von der Anode gelöst und teils auf der Kathode niedergeschlagen, teils im Elektrolyten, zusammen mit kleinen Anteilen des zu bestimmenden Chlors zurückgehalten werden[2]). In saurer Bromid- oder Jodidlösung sind diese Fehler weniger zu befürchten; man kann also eines oder das andere dieser Ionen durch begrenzte Spannung an einer Silberanode abscheiden, und wird dann zweckmäßig das zurückgebliebene Chlorion — auch schon der Zeitersparnis wegen — maßanalytisch bestimmen. Man übersieht aber ohne weiteres, daß schon in schwach alkalischer Lösung die erwähnten Fehler auch bei den Bestimmungen von Brom und Jod an Silberanoden eine störende Rolle spielen müssen.

Diese Sachlage hat zur Folge, daß eine auf den ersten Blick sehr elegante elektrolytische Analyse von Alkalichloriden[3]) als verfehlt bezeichnet werden muß. Nach dieser sollen Alkalihalogenidlösungen zwischen einer rotierenden Silberdrahtnetzanode und einer Quecksilberkathode in ähnlicher Art elektrolysiert werden, wie es etwa bei der Rhodinschen Ausführung des Quecksilberverfahrens (S. 775) geschieht. Der Apparat besteht dabei aus einer flachen Glasschale, auf deren Boden sich Quecksilber befindet; ein abgesprengtes Becherglas wird konzentrisch in der Schale angeordnet und taucht mit seinem unteren Rande in das Quecksilber. In ihm befindet sich die in lebhafte Umdrehung zu versetzende, scheibenförmige Silberdrahtnetzanode und die zu analysierende Lösung, während der äußere Ringraum eine beliebige, verdünnte Chlornatriumlösung erhält. Das Quecksilber bekommt seine Stromzuführung durch Nickeldrähte, welche auch mit der Lösung im äußeren Raum in Berührung stehen. Die Bewegung der Anode teilt sich auch dem Quecksilber mit und veranlaßt es, von der Mitte aus immer wieder nach dem äußeren Ringraum zu strömen, in welchem an den Nickeldrähten das Alkaliamalgam sich zersetzen soll. Die Anordnung ist also so gedacht, daß eine anfangs im Anodenraum vorhandene Alkalihalogenidlösung unter konstanter Klemmenspannung in Halogensilber auf der Anode und freies Alkali im Kathodenraum übergeht, während im Anodenraume schließlich reines Wasser verbleibt, und die Stromstärke also auf sehr kleine Werte herabgeht. Dieser Erwartung entsprechen aber in Wirklichkeit die Erscheinungen nur unvollkommen, zumal auch stets ein Teil des Alkalis im inneren Raum verbleibt. Die Anodenvorgänge verlaufen nur

---

[1]) H. Speketer, Z. Elektroch. **4**, 542 (1897); Diplomarbeiten von M. Klemm und K. Raessler unter Leitung von E. Mueller, Dresden 1920.

[2]) G. Vortmann, a. a. O.; F. A. Gooch und H. L. Read, Z. anorg. Ch. **64**, 287 (1909).

[3]) E. F. Smith, Jour. Am. Chem. Soc. **25**, 890 (1902); J. H. Hildebrand, ebenda **29**, 447 (1907); vgl. ferner ebenda **29**, 1445 u. 1455, und Z. Elektroch. **14**, 10; **15**, 243 und **16**, 836.

einigermaßen glatt, wenn man die Elektrolyse unterbricht, ehe die letzten Chloridmengen zur Elektrolyse gelangt sind[1]); es hat also keine praktische Bedeutung. Man kann aber in neutraler Lösung die Bestimmung von *J'* und *Br'* und ihre Trennung recht genau durchführen, wenn man der Lösung der Alkalihalogenide eine genügende Menge Cadmiumsulfat zusetzt und diese Lösung zwischen einer rotierenden, scheibenförmigen Silberdrahtnetzanode und einer Quecksilberkathode mit begrenzter Spannung elektrolysiert. Dann entsteht dort Halogensilber und hier Cadmiumamalgam, während der Elektrolyt neutral bleibt[2]).

7. Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen; Darstellung von Jodoform, Bromoform, Chloroform usf.

Die so reaktionsfähigen Halogene können, wenn bei ihrer elektrolytischen Abscheidung Stoffe im Elektrolyten zugegen sind, mit denen sie in Wechselwirkung treten können, zu mancherlei sekundären Vorgängen Anlaß geben. Man hat vielfach daran gedacht, z. B. Chlorierung, Bromierung oder Jodierung organischer Stoffe unmittelbar an den Anoden vorzunehmen. In der Tat kann man an Chlor entwickelnden Anoden z. B. Benzol je nach Umständen in *p*-Dichlor- oder Hexachlorbenzol, Toluol in Trichlor- oder Pentachlortoluol bzw. Pentachlorbenzylchlorid überführen[3]). Dabei darf aber nicht vergessen werden, daß in wässeriger Lösung an der Anode je nach den Versuchsbedingungen die Halogene mehr oder weniger im Gleichgewicht mit unterhalogenigen Säuren auftreten, welche oftmals organische Verbindungen viel schneller oxydieren, als diese von den Halogenen unmittelbar angegriffen werden. Man wird also, will man eine tunlichst ausschließliche Wirkung der Halogene erzielen, am besten in saurer Lösung arbeiten. Da ferner die weitaus meisten organischen Verbindungen in Wasser nur sehr schwer löslich, also der Halogenierung durch Elektrolyse wässeriger Lösungen nur schwer zugänglich sind, zieht man es fast stets vor, die Halogene zunächst rein abzuscheiden und sie erst in dieser Gestalt mit den zu behandelnden Verbindungen in Wechselwirkung zu setzen. In der Tat werden (S. 716) sehr beträchtliche Mengen des in der Technik entwickelten elektrolytischen Chlors in dieser Weise zur Chlorierung der mannigfachsten organischen Verbindungen, z. B. zur Bereitung von Monochloressigsäure, Benzylchlorid, Benzalchlorid u. a., verwertet.

Unmittelbare Einwirkung der elektrolytisch abgeschiedenen Halogene auf im Elektrolyten ihnen sich bietende Stoffe benutzt man nur ausnahmsweise[4]). Im wesentlichen kommt in dieser Hinsicht bisher nur die elektrolytische Darstellung von Jodoform und Bromoform und vielleicht von Chloroform und Chloral in Betracht.

Auf rein chemischem Wege stellt man Jodoform dar, indem man bei 60 bis 70° Jod auf eine wässerige Lösung von Alkohol oder Aceton bei Gegenwart von Soda einwirken läßt. Der Vorgang verläuft dabei folgendermaßen: Mit

---

[1]) Ch. A. Peters, Z. anorg. Ch. **74**, 127 (1912); wenn hier der Verf. auch das Verfahren zu retten sucht, so zeigen doch seine Ergebnisse, daß dieser Versuch vergeblich ist; sie stehen im Einklange mit denen von Gooch und Read (a. a. O.) und im Widerspruch zu den genauen Ergebnissen, die Hildebrandt (a. a. O.) und J. S. Goldbaum, Jour. Am. Chem. Soc. **32**, 1468 (1910) und **33**, 35 (1911), sowie H. St. Lukens, ebenda **35**, 1472 (1913), dafür beanspruchen; vgl. auch W. J. Kelly, Dissert. Leipzig 1914.

[2]) W. J. Kelly, Dissert. Leipzig 1914.

[3]) Glantzstein, Dissert. Basel 1916.

[4]) Vgl. z. B. den Vorschlag der Société chimique des Usines du Rhône, Fluorescein durch Zugabe von Soda und freiem Brom oder Jod an der Anode in Tetrabrom- bzw. Tetrajodfluorescein (Eosin bzw. Erythrosin) überzuführen: D. R. P. 108838 (1899).

den durch Hydrolyse in der Sodalösung vorhandenen OH' tritt das Jod in die Gleichgewichte:

$$\left\{\begin{array}{l} J_2 + OH' \rightleftarrows HOJ + J' \\ HOJ + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O \end{array}\right\}. \tag{8c}$$

Sind schon bei gegenseitiger Einwirkung äquivalenter Mengen von Alkalihydrat und Jod die im Gleichgewicht verbleibenden Mengen von Jod und unterjodiger Säure nicht unbeträchtlich, so wird ähnliches auch bei Gegenwart überschüssiger Soda der Fall sein. Beide Stoffe wirken nun, wenn wir zunächst nur die Anwendung von Alkohol in Betracht ziehen, gleichzeitig auf diesen ein, im Sinne der Gleichung:

$$CH_3CH_2OH + 3\,J_2 + 2\,HOJ \rightarrow CJ_3H + CO_2 + H_2O + 5\,HJ. \tag{24}$$

Diese stellt die stöchiometrischen Verhältnisse von Ausgangs- und Endprodukt dar, ist aber vielleicht[1]) nur das Endergebnis mehrerer nach folgenden Gleichungen sich abspielenden Teilvorgänge:

$$CH_3CH_2OH + 3\,J_2 + HOJ \rightarrow CJ_3COH + H_2O + 4\,HJ, \tag{25}$$

$$CJ_3COH + H_2O \rightarrow CJ_3H + HCOOH, \tag{26}$$

$$HCOOH + HOJ \rightarrow CO_2 + H_2O + HJ. \tag{27}$$

Da $2\,J_2$ zur Erzeugung von $2\,HOJ$ verbraucht werden, so geben 10 Atome freies Jod 1 Molekel CJ_3H, während dabei 7 von ihnen in Jodionen sich verwandeln. Um diese zur Jodoformbildung wieder heranzuziehen, müssen sie bei dessen chemischer Darstellung durch Chlor oder Hypochlorit immer wieder zu freiem Jod oxydiert werden.

Die Aufgabe der Elektrolyse bei der Jodoformdarstellung ist es nun, das zur Umsetzung mit Alkohol erforderliche Jod aus Jodionen zu liefern; es dient daher bei ihr nicht freies Jod, sondern Jodkalium als Ausgangsmaterial. Man vermeidet dabei also alle dem gleichen Zweck dienenden chemischen Reagentien, und damit alle durch deren Nebenwirkungen möglichen Verunreinigungen des Jodoforms. Deshalb hat die Elektrolyse die ältere Bereitungsweise des Jodoforms gänzlich verdrängt[2]).

Man verfährt für die elektrolytische Darstellung des Jodoforms[3]) zweckmäßig so, daß man eine nicht zu verdünnte, mit Alkohol und Soda versetzte Jodkaliumlösung bei 60 bis 70° elektrolysiert, z. B. eine solche, welche 5 bis 6 g Na_2CO_3, 10 bis 16 g KJ und 10 bis 20 ccm 96prozentigen Alkohol in 100 ccm enthält. Die Gegenwart der Soda ist erforderlich, da ohne sie die Elektrolyse von Jodkalium auch in Anwesenheit von Alkohol wesentlich Jodat liefert; die Geschwindigkeit, mit der die unterjodige Säure unter diesen Umständen Jodatsauerstoff bildet, ist dann so groß, daß ihr nicht Zeit bleibt, merklich auf die vom Jod aus dem Alkohol gebildeten jodierten Stoffe einzuwirken. Die von der Soda dem Elektrolyten erteilte OH'-Konzentration verzögert aber die Jodatbildung und läßt andererseits Jod und unterjodige Säure, die nach Gleichung (24) und (25) gleichzeitig notwendig sind, in einem für die Jodoformbildung günstigen Verhältnis auftreten; andererseits könnte auch der eine oder der andere der zur Jodoformbildung führenden Teilvorgänge, z. B. (26), gerade durch eine bestimmte alkalische Reaktion des Elektrolyten begünstigt werden.

---

[1]) Vgl. Lehrbuch der organischen Chemie von V. MEYER und P. JACOBSON, Leipzig 1893 bei Veit & Comp., I, 541.

[2]) D. R. P. 29771 (1884).

[3]) K. ELBS und W. HERZ, Z. Elektroch. 4, 113 (1897); F. FOERSTER und W. MEVES, ebenda 4, 268 (1897).

Man arbeitet mit glatter Platinanode und einer Stromdichte von 0,01 bis 0,02 Amp./qcm, wobei der Strom ja bei der reichlichen Konzentration des Jodids mit theoretischer Stromausbeute freies Jod abscheidet. Für die von einer gegebenen Strommenge zu erzeugende Menge Jodoform kommt es also allein darauf an, daß das von ihr abgeschiedene freie Jod ausschließlich zur Jodoformbildung dient, ohne durch Nebenvorgänge verbraucht zu werden.

Ein solcher kann zunächst die kathodische Reduktion des abgeschiedenen Jods oder der Jodsauerstoffverbindungen sein. Deren Umsetzung mit dem Alkohol im Elektrolyten erfolgt aber so schnell, daß, wie die Erfahrung gezeigt hat, einfache Umhüllung der aus Bleiblech bestehenden Kathoden mit Pergamentpapier genügt, die Reduktion auf einen kleinen Betrag einzuschränken. Ein zweiter Nebenvorgang ist die Jodatbildung. Sie begleitet die Jodoformbildung immer, wenigstens in geringem Maße, tritt aber bei zu großer OH'-Konzentration stärker hervor. Denn dadurch wird in der Lösung nach Gleichung (8), (S. 655) das Verhältnis J_2/HOJ immer kleiner, und damit auch die Geschwindigkeit der Bildung des Jodsubstitutionsproduktes, also auch diejenige, mit der es HOJ verbraucht; Hypojoditsauerstoff reichert sich in der Lösung an und hat Gelegenheit, in vermehrtem Umfange sich in Jodat zu verwandeln. Zur Erhöhung der OH'-Konzentration im Elektrolyten bietet nun hier die Elektrolyse selbst Gelegenheit: Nach Gleichung (24) werden im ganzen 10 Jod verbraucht, während dabei nur 7 Aequivalente Säure entstehen; diese neutralisieren 7 der in der gleichen Zeit an der Kathode entstandenen 10 Aequivalente Alkali, und 2 von diesen sind erforderlich, um die nach Gleichung (24) notwendigen $2\,HOJ$ zu liefern; im ganzen werden also von den auf je 1 Molekel Jodoform an der Kathode auftretenden 10 Aequivalenten KOH nur 9 gebunden, und 1 KOH bleibt frei. Man muß daher, will man nicht zunehmende Stromverluste durch Jodatbildung erleiden, das entstehende Alkali immer wieder neutralisieren. Man tut dies am besten mit Hilfe eines langsamen Kohlensäurestromes, welchen man so reguliert, daß der Elektrolyt durch etwas freies Jod dauernd etwa bernsteingelb gefärbt erscheint. Unter diesen Umständen erhält man sehr reines Jodoform in einer 80 bis 90% der aus der Strommenge nach Gleichung (24) zu berechnenden Menge (1,43 g CJ_3H auf 1 Amp./Std.), während die Badspannung 2,0 bis 2,5 Volt beträgt. Die Stromverluste kommen auf Reduktion und Jodatbildung. Das am Boden der Zelle sich ansammelnde, gut kristallisierte Jodoform wird von Zeit zu Zeit entfernt und im Elektrolyten der Gehalt an Alkohol, Jodid und auch Karbonat richtig gestellt.

An Stelle von Alkohol kann auch Aceton zur elektrolytischen Jodoformbildung benutzt werden[1]), welches dann, sofern man oberhalb 60° arbeitet, wegen seines bei 56° liegenden Siedepunktes in kleinen Anteilen dem Elektrolyten im Verlauf der Elektrolyse zuzuführen ist. Der Vorgang verläuft mit Aceton im wesentlichen nach den Gleichungen:

$$CH_3COCH_3 + 3\,J_2 \rightarrow CJ_3COCH_3 + 3\,HJ, \qquad (28)$$
$$CJ_3COCH_3 + H_2O \rightarrow CJ_3H + CH_3COOH. \qquad (29)$$

Es entsteht also hierbei schon 1 Molekel CJ_3H, wenn der Strom 6 J frei macht. Die Stromausbeute an Jodoform ist also, wenn keine Nebenvorgänge zwischen Jod und Aceton stattfinden, besser als bei Benutzung von Alkohol. Andererseits werden von den an der Kathode zugleich entstehenden 6 Aequivalenten KOH nur 4 von den gleichzeitig entstehenden Säuren neutralisiert; es entstehen also auf 1 Mol Jodoform hier 2 Aequivalente KOH und die Aufrechterhaltung der erforderlichen geringen Alkalität bedingt hier, wenn sie durch Kohlensäure ge-

[1]) Howe Abbott, Jour. Phys. Chem. 7, 84 (1903); Chem. Z. 1903, 1, 918.

schieht, viel schnellere Aenderungen im Elektrolyten als bei dem ersten Verfahren. Um diese möglichst einzuschränken, kann man die Neutralisation des Alkalis mit freiem Jod vornehmen und dadurch, da dieses auch seinerseits dabei wieder Jodoform gibt, die Stromausbeute an Jodoform bis zu 3,34 g auf 1 Amp./Std. erhöhen [1]).

Man muß aber bedenken, daß bei dem hohen Preise des Jodoforms eine mehr oder weniger günstige Ausnutzung des Stromes keine so große Bedeutung besitzt, wie bei sehr billigen Massenwaren. Dagegen ist es gerade hier sehr wichtig, durch tunlichste Einfachheit und Uebersichtlichkeit der sekundären Vorgänge höchste Reinheit des erzielten Produktes zu gewährleisten. Die eben erörterten Möglichkeiten, die Stromausbeute erheblich zu steigern, sind daher noch nicht ohne weiteres auch Verbesserungen des erstbeschriebenen Verfahrens, da die Einwirkung des Jods auf Aceton keineswegs so glatt wie die auf Alkohol zu verlaufen scheint [2]).

Die Herstellung von Bromoform durch Elektrolyse einer mit Alkohol versetzten Bromidlösung gibt nur wenig befriedigende Ergebnisse, sei es, daß die Einwirkung von Br_2 und $HOBr$ auf den Alkohol so langsam verläuft, daß die Bromatbildung Zeit findet, sich zu vollziehen, sei es, daß die unterbromige Säure den Alkohol alsbald bis zu Kohlensäure verbrennt. Diese Fragen sind noch nicht klargestellt.

Es gelingt jedoch leicht, mit befriedigender Stromausbeute Bromoform darzustellen, wenn man die Elektrolyse einer Bromkaliumlösung bei Gegenwart von Aceton vornimmt [3]). Der Vorgang verläuft wiederum so, daß das vom Strome abgeschiedene Brom im Elektrolyten sekundär Bromoform bildet:

$$CH_3COCH_3 + 3\,Br_2 \rightarrow CBr_3COCH_3 + 3\,HBr, \qquad (30)$$

$$CBr_3COCH_3 + H_2O \rightarrow CBr_3H + CH_3COOH. \qquad (31)$$

Das hierbei wieder frei verbleibende Alkali muß, um überwiegende Bromatbildung zu vermeiden, dauernd neutralisiert werden, wobei der dazu benutzte Kohlensäurestrom so zu regulieren ist, daß der Elektrolyt ganz schwach sauer ist und damit den für Vorgang (30) günstigen kleinen Bromüberschuß enthält, das sich abscheidende Bromoform also durch freies Brom rot gefärbt erscheint. Zur Vermeidung der Reduktion tut man gut, dem Elektrolyten Chromat zuzusetzen. Den Prozeß führt man dergestalt aus, daß man eine Lösung, welche 25 g KBr, 0,5 g K_2CrO_4 und 30 g $KHCO_3$ in 250 ccm enthält, mit 30 g Aceton versetzt und zwischen glatten Platinblechen mit 0,10 bis 0,13 Amp./qcm bei höchstens 30° elektrolysiert, während ein lebhafter Strom von Kohlensäure den Apparat durchstreicht. Diesem gibt man in seinem unteren Teil zweckmäßig die Gestalt eines Scheidetrichters, durch welchen man das abgeschiedene Bromoform von Zeit zu Zeit abzieht, um es dann durch Schütteln mit acetonhaltiger Sodalösung vom gelösten Brom zu befreien. Man erhält das Bromoform hierbei günstigenfalls zu 90% der nach Gleichung (30) und (31) aus der Strommenge berechneten; es entstehen nebenher etwas Bromat, freier Sauerstoff und kleine Mengen anderweitiger Oxydations- bzw. Bromsubstitutionsprodukte des Acetons, deren Menge zunimmt, wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration des Elektrolyten zu klein wird.

Auch die Darstellung von Chloroform durch Elektrolyse einer mit Aceton oder mit Alkohol versetzten Chloridlösung ist durchführbar [4]); die Eigenheiten des

---

[1]) J. E. TEEPLE, Jour. Americ. Chem. Soc. **26**, 170 (1904); Chem. Z. 1904, **1**, 995.

[2]) K. ELBS und W. HERZ, a. a. O., S. 118.

[3]) P. COUGHLIN, Amer. Chem. Jour. **27**, 63 (1902); E. MUELLER und R. LOEBE, Z. Elektroch. **10**, 409 (1904); vgl. auch E. MUELLER, Elektrochemisches Praktikum, 2. Aufl., Dresden 1919 bei Th. Steinkopff, S. 196.

[4]) Vgl. B. WAESER, Chem. Ztg. **34**, 141 (1910); J. FEYER, Z. Elektroch. **25**, 115 (1919).

Chloroforms aber bereiten der Ausführung des Vorganges mancherlei Schwierigkeiten. Diese bestehen einerseits in der großen Flüchtigkeit des Chloroforms; schon bei der für seine Gewinnung günstigen Temperatur von 30° wird das gesamte entstehende Chloroform durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff dampfförmig fortgeführt; es kann aber aus den Gasen nach deren Trocknung durch Schwefelsäure mittels Ausfrieren bei — 70° vollständig abgeschieden werden. Andererseits ist die elektrolytische Darstellung des Chloroforms dadurch schwieriger als die des Bromoforms und Jodoforms, daß jenes weit leichter als diese der zersetzenden Wirkung freien Alkalis unterliegt, dazu aber auch schon in schwach saurer Lösung durch das dann zu größerer Konzentration gelangende freie Chlor sehr leicht zu Tetrachlorkohlenstoff weiter chloriert wird. Für das Gelingen der elektrolytischen Gewinnung des Chloroforms ist also besonders sorgsame Aufrechterhaltung der Neutralität des Elektrolyten erforderlich. Der bei Jodoform und Bromoform hierzu gewählte Weg, in der Lösung durch ein Karbonat-Bikarbonat-Gemisch die OH'-Konzentration niedrig zu erhalten, genügt hier nicht. Man gelangt zum Ziele[1]), wenn man zwei Kathoden anwendet, von denen die eine mit einem Diaphragma umgeben ist, und zwischen denen der Strom so geteilt wird, daß die von den im Sinne der Gleichungen

$$CH_3COCH_3 + 6\,Cl' + H_2O + 6\oplus \rightarrow CCl_3H + CH_3COOH + 3\,HCl \qquad (32)$$

$$\text{oder } CH_3CH_2OH + 10\,Cl' + H_2O + 10\oplus \rightarrow CCl_3H + CO_2 + 7\,HCl \qquad (33)$$

entstehenden Säuren nicht neutralisierten Alkalimengen im Diaphragma verbleiben. Da das in diesem sich ansammelnde Alkali aber zu einem gewissen Teil aus dem Diaphragma herausdiffundiert, muß der in ihm befindlichen Kathode ein etwas größerer, empirisch festzustellender Anteil des Gesamtstromes zugeführt werden, als sich nach obigen Gleichungen ergibt, und außerdem einem zu starken Anwachsen der Alkalikonzentration im Diaphragma durch zeitweise Erneuerung seines Inhalts durch frische Chloridlösung vorgebeugt werden. Ein anderer Weg zur Aufrechterhaltung der Neutralität des Elektrolyten bietet sich in der Benutzung von Chlorcalciumlösungen, da hier das freibleibende Hydroxyd sich in fester Form aus der Lösung weitgehend abscheidet. Dabei aber überzieht es eine Platinkathode mit einem, sehr hohen Uebergangswiderstand bietenden, Diaphragma; benutzt man aber Kathoden aus Nickel oder Kupfer, deren Oberfläche zuvor durch Eintauchen in Salpetersäure völlig glatt und rein gemacht ist, so bleiben die Hydroxydüberzüge locker und porös und bieten keine besonderen Uebergangswiderstände. Mit Hilfe der Teilung der Kathode gelingt es, Chloroform aus Aceton mit einer Stromausbeute von 65% und einer Materialausbeute von 75 bis 80% bei 16 bis 20°, $D_A = 1$ Amp./qcm, $D_K = 0{,}5$ Amp./qcm und etwa 24prozentiger Alkalichloridlösung darzustellen, und aus Alkohol mit einer Stromausbeute von 77% und einer Materialausbeute von 82% bei 25 bis 35°, $D_A = 1$ Amp./qcm, $D_K = 1{,}5$ Amp./qcm. Aus etwa 500 g $CaCl_2$/l enthaltender Lösung lassen sich mit den beschriebenen Vorsichtsmaßregeln noch höhere Strom- und Materialausbeuten erzielen.

In jedem Falle ist es erforderlich, das in Chloroform zu verwandelnde Material, Aceton oder Alkohol, auf kleiner Konzentration zu halten, diese Stoffe also nur etwa nach Maßgabe ihres Verbrauches dem Elektrolyten zutropfen zu lassen. Anderenfalls würde Aceton kathodisch zu Isopropylalkohol reduziert, dieser anodisch wieder zu Aceton oxydiert, wobei dieses aber auch weiter oxydiert werden kann, bevor es der Einwirkung der unterchlorigen Säure unterliegt. Alkohol würde bei zu großer Anfangskonzentration unter dem Einfluß der $HOCl$ wesentlich in Aldehyd übergehen, da dieser nur mit geringerer Geschwindig-

---

[1]) Roush, Trans. Am. Electrochem. Soc. 1905, 283.

keit der chlorierenden, zum Chloroform führenden Einwirkung unterliegt. Um diese zu erzwingen, darf die Konzentration des Alkohols gegenüber der des jeweils auftretenden Aldehyds nicht zu groß sein.

Im übrigen handelt es sich wieder darum, daß das primär vom Strome erzeugte Hypochlorit zwei Vorgänge veranlaßt: die Chloroformbildung und die Chloratbildung, also jene begünstigt, diese zurückgedrängt werden muß. Die erstere bedarf zu raschem Verlauf einer verhältnismäßig hohen Hypochloritkonzentration. Daher sind die Umstände, unter denen in neutraler Chloridlösung ein tunlichst hohe Hypochloritkonzentration erreicht wird, bevor reichlichere Chloratbildung einsetzt, also hohe anodische Stromdichte und niedrige Temperatur, für die Chloroformgewinnung am günstigsten; da andererseits diese mit erhöhter Temperatur beschleunigt wird, darf man auch nicht bei allzu niedriger Temperatur arbeiten, sondern muß diese, wie angegeben, bei oder wenig über Zimmertemperatur halten.

Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure und Chlor auf Alkohol entsteht zunächst Chloral:

$$CH_3CH_2OH + HOCl + 3\,Cl_2 \rightarrow CCl_3COH + H_2O + 4\,HCl. \qquad (34)$$

Erst letzteres wird durch geeignete OH'-Konzentration zu Chloroform verseift. Hält man diese niedrig, indem man bei der Elektrolyse einer heißen Chlorkaliumlösung mit Diaphragma den Alkohol in den Anodenraum tropfen läßt, so kann nach einiger Zeit aus diesem Chloral abdestilliert werden[1]). Ueber die hierfür günstigen Bedingungen und die erzielte Ausbeute liegen aber noch keine näheren Untersuchungen vor.

Von anderweitigen sekundären Produkten bei der Elektrolyse von Chloridlösungen verdient der Chlorstickstoff genannt zu werden, welcher rein chemisch bei der Einwirkung von Chlor auf Salmiaklösungen sich bildet, und daher auch bei der Elektrolyse einer starken Chlorammoniumlösung an der Anode entsteht[2]). Im letzteren Falle dürfte die Konzentration der OH' des nur schwach basischen, von der Kathode kommenden freien Ammoniaks durch den großen Ueberschuß des Chlorammoniums so erheblich zurückgedrängt werden, daß im Gleichgewicht mit dieser OH'-Konzentration von dem an der Anode entstandenen Chlor ein beträchtlicher Teil frei bleiben und Zeit finden kann, auf Chlorammonium einzuwirken. Der höchst explosive, flüssige Chlorstickstoff detoniert zum Teil schon an der Anode; man macht ihn unschädlich, indem man den Elektrolyten mit Terpentinöl überschichtet; jedes an dieses gelangende Chlorstickstofftröpfchen explodiert alsbald.

Die bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen entstehende unterchlorige Säure bzw. das Hypochlorit kann man ferner benutzen, indem man Bleioxyd in einer stromdurchflossenen Chloridlösung aufgeschwemmt erhält, um es in das von den Streichholzfabriken stark gebrauchte Bleisuperoxyd zu verwandeln[3]):

$$PbO + NaOCl \rightarrow PbO_2 + NaCl. \qquad (35)$$

Um dieses hierbei von der Kathode fernzuhalten, muß man sie mit Pergamentpapier oder einer anderen dichten Hülle umgeben.

[1]) F. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 591.
[2]) H. Kolbe, Lieb. Ann. **49**, 393; H. Hofer, Chem. Ztg. **20**, 478 (1896).
[3]) Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 124512 (1900).

Kapitel 15.

Elektrolytische Oxydation.

1. Theorie der elektrolytischen Oxydation.

a) Allgemeines.

Die elektrolytische Oxydation ist das Gegenstück zur elektrolytischen Reduktion. Sie wird hervorgerufen von den durch anodische Entladung von OH' oder anderen Anionen einer Elektrode erteilten Sauerstoffbeladungen. Theoretisch sind diese Vorgänge ganz ähnlich zu behandeln wie die der Einwirkung kathodischer Wasserstoffbeladungen auf reduzierbare Stoffe; es kann daher hier auf die dort gegebenen eingehenden Erörterungen im wesentlichen verwiesen werden; immerhin machen gewisse Besonderheiten der Oxydationsvorgänge ihre theoretische Besprechung nicht etwa ganz entbehrlich.

Auch bei der elektrolytischen Oxydation haben wir einerseits solche Vorgänge, bei denen es sich um Aenderung der Ladungsmengen von Ionen handelt, und andererseits solche, bei denen Vergrößerung im Sauerstoff- bzw. Verminderung im Wasserstoffgehalt von Verbindungen eintritt.

Vermag ein oxydierbarer Stoff schon kleine, zur Abgabe gasförmigen Sauerstoffs noch unzureichende Sauerstoffbeladungen einer Elektrode so schnell zu verbrauchen, daß es größerer Stromstärke bedarf, um jeweilig der Elektrode diese Beladungen immer wieder zu erteilen, so ist das zur Oxydation gelangende Reduktionsmittel ein guter anodischer Depolarisator. Wirkt aber ein solches mit kleinen Sauerstoffkonzentrationen in der Anodenoberfläche nur träge, so wird sich deren Sauerstoffbeladung auch schon bei kleinerer Stromdichte verstärken, und kann so hoch werden, daß es zur Sauerstoffentwicklung kommt. Diese wird also die elektrolytische Oxydation eines solchen schlechten anodischen Depolarisators begleiten. Im ersteren Falle wird die Stromausbeute des Oxydationsvorganges die theoretische sein, im letzteren Falle unter dieser liegen. Man ermittelt sie wieder durch Vergleich der aus einer Elektrolysierzelle entweichenden Sauerstoffmenge mit der in der gleichen Zeit vom gleichen Strome aus dem Knallgascoulometer entwickelten (S. 48).

b) Elektrolytische Oxydation unter Aenderung von Ionenladungen, Möglichkeit ihres reversiblen Verlaufes.

Die an der Anode vor sich gehenden Aenderungen der Ladungen von Ionen können in einer Vermehrung positiver Ladungen von Kationen, z. B. der Ueberführung des Ferroions in das Ferriion, oder in einer Verminderung negativer Ladungen von Anionen, z. B. der Umwandlung des Ferrocyanid- in das Ferricyanidion oder des Manganat- in das Permanganation, bestehen.

Die oben (S. 209 u. ff.) gegebenen Erörterungen über das Potential einer unangreifbaren Elektrode, welche in eine Ferro-Ferrisalzlösung taucht, zeigten, daß das Gleichgewicht der Elektrode mit der Lösung sowohl durch

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$$

wie durch

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

beschrieben werden kann. Eine zwangsweise Vergrößerung der Konzentration des Wasserstoffes in der Elektrode bei kathodischer Polarisierung bewirkt, wie wir sahen, Reduktion des höher geladenen Kations zum niedriger geladenen; eine zwangsweise Steigerung des Sauerstoffdruckes in der Elektrode durch anodische Polarisierung muß den entgegengesetzten Oxydationsvorgang bewirken. Ein solcher vermag auch negative Ladungen zu vermindern, wie das Beispiel der Oxydation von Manganation zu Permanganation zeigt:

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \rightarrow 2\,MnO_4' + 2\,OH'.$$

Wirkt die einer unlöslichen Anode erteilte Sauerstoffbeladung mit nahezu unendlich großer Geschwindigkeit, so wird sie in sehr kurzer Zeit dicht an der Anode die Konzentration des Reduktionsmittels so weit erniedrigen, die des Oxydationsproduktes so weit erhöhen, daß das von ihnen der Elektrode zu erteilende Potential dem ihr durch die Polarisierung aufgezwungenen gleich geworden ist; die Stärke des jetzt noch die Elektrode durchfließenden Stromes wird dadurch bestimmt sein, daß er die Aenderungen der Konzentrationen wieder aufzuheben hat, welche durch Zudiffundieren des Reduktionsmittels und durch Abdiffundieren des Oxydationsproduktes in jedem Augenblicke entstehen. Dann verläuft die elektrolytische Oxydation reversibel, und die Stromdichtepotentialkurve des Vorganges steigt von der Potentialachse steil aufwärts: es tritt nur Konzentrationspolarisation an der Anode auf. In solchem Falle, in welchem also z. B. die Polarisation bei Oxydation einer Ferro-Ferricyanidlösung das Potential der Anode nur im Sinne der Nernstschen Formel:

$$+\,\varepsilon_h = RT \ln \frac{k\,c_{FeCy_6'''}}{c_{FeCy_6''''}}$$

nach den jeweils unmittelbar an der Elektrode herrschenden Konzentrationsverhältnissen einstellt, kann man wieder den Vorgang formal als etwa im Sinne der Gleichung

$$FeCy_6'''' + \oplus \rightarrow FeCy_6'''$$

verlaufend betrachten, also analog etwa dem Vorgange

$$2\,J' + 2\oplus \rightarrow J_2,$$

dessen in saurer Lösung reversiblen Verlauf die Strompotentialkurven in Fig. 117 auf S. 578 veranschaulichen. Gleich diesem wird auch bei den hier erörterten Oxydationsvorgängen, ganz wie bei ähnlichen Reduktionsvorgängen (S. 575), die Konzentrationspolarisation für die gleiche Stromdichte eine etwas stärkere sein als für reversible Metallabscheidung, da sie nicht wie diese von e i n e m, sondern von z w e i Diffusionsvorgängen abhängt.

Ob eine solche bei den unter Ladungsänderung vor sich gehenden Oxydationsvorgängen theoretisch mögliche unmittelbare Einwirkung elektrischer Ladungen auch wirklich eintreten kann, ist hier, ganz ähnlich wie bei der elektrolytischen Reduktion, wieder dadurch zu untersuchen, daß man feststellt, ob überhaupt die Stromdichtepotentialkurve des Vorganges, z. B. an einer Platinanode, einen reversiblen Verlauf der Oxydation anzeigt, und falls dies zutrifft, ob das gleiche für diesen Vorgang immer wieder auch an unlöslichen Anoden aus anderem Material eintrifft. Die Untersuchungen hierüber haben gelehrt, daß dies bei Vorgängen, bei welchen s t ä r k e r p o s i t i v g e l a d e n e I o n e n entstehen, wie bei der Oxydation von Ferro- zu Ferri-, von Cero- zu Ceri-, von Thallo- zu Thallisalzen, von Chromiion zu sechswertigem Chrom, also zu Chrom-

säure, nicht der Fall ist[1]), da hier schon an Platinanoden Polarisationen sich zeigen, welche bei $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ deutlich, in den anderen Fällen sehr erheblich über den Beträgen bloßer Konzentrationspolarisation liegen und bei der Oxydation des Chromisulfats so hoch sind, daß hier selbst am glatten Platin die Sauerstoffentwicklung der leichtere Vorgang ist. Man ist also hier nicht berechtigt, die oben, z. B. für die Wiedergabe des Mechanismus der Oxydation von Ferrosalzen, gegebene Formulierung durch die einfachere Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

zu ersetzen; doch kann diese, wo es zulässig ist, der Einfachheit halber zur formalen Bezeichnung des Vorganges immerhin benutzt werden.

Die hohe Ueberspannung der Sauerstoffentwicklung am glatten Platin und ihr starker zeitlicher Anstieg bedingen es, daß an solchen Anoden auch höherwertige Kationen elektrolytisch hergestellt werden können, deren Eigenpotential, wie das der Kobaltisalze, noch positiver liegt als das zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderliche; diese ist dann ein notwendiger Begleitvorgang solcher Oxydationen.

Sehr bemerkenswert ist es aber, daß Oxydationsvorgänge, die unter Verminderung der negativen Ladungen von Anionen verlaufen, nur Konzentrationspolarisation erkennen lassen, und zwar auch an wechselnden Elektrodenmaterialien[2]). Besonders eingehend ist dies für die Oxydation von Ferro- zu Ferricyaniden verfolgt; in neutraler Lösung gilt hier das Gesagte bei Anoden aus Platin und Gold, in alkalischer auch an solchen aus Nickel, Kobalt und Kupfer[3]). Auch die Oxydation des Manganat- zum Permanganation verläuft in solcher Weise. Dabei ist aber zu beachten, daß auch in solchen Fällen starke Polarisationen hervortreten können; doch hat sich dann stets gezeigt, daß Deckschichten auf den Anoden dieses besondere Verhalten bedingen. Solche können aus der Anode stammen, wenn deren Material nicht an sich oder durch chemische Passivität genügend unlöslich im Elektrolyten ist, und das aus ihr entstehende Salz schwer löslich ist. So tritt in neutraler Lösung bei der Oxydation von Ferrocyankalium an Anoden aus Kupfer, Blei, Silber, Eisen, Kobalt und Nickel starke Polarisation, begleitet von deutlich sichtbarer Deckschichtenbildung ein, und gleiches ist in alkalischer Lösung an Blei, Silber und Zink der Fall. Kobalt-, Nickel- und Kupferanoden werden schon durch die sehr kleinen, ihnen in alkalischer Lösung erteilten Sauerstoffbeladungen genügend passiv (S. 437), um sich gegen Ferrocyanidlösungen wie völlig unlösliche Anoden zu verhalten. Das Eisen hingegen nimmt eine Mittelstellung ein, indem seine Polarisierbarkeit in solchen Lösungen sich mit zunehmender Alkalität nur vermindert; dabei treten aber stets durch den Angriff des Alkalis auf die zunächst entstehenden schwer löslichen Ferrocyanide Deckschichten aus Eisenhydroxyd auf, welche in schwach alkalischer Lösung unmittelbar sichtbar sind und in stärker alkalischer Lösung sich wenigstens dadurch verraten, daß die Polarisation, wie stets beim Vorhandensein von Deckschichten, sich für gleiche Stromstärke und Temperatur als zeitlich ansteigend erweist. Deckschichten können auf der Anode aber auch aus dem Elektrolyten entstehen; so sind in saurer Lösung Ferrocyanide auch an Platinanoden schlechte Depolarisatoren, da sich die Anode

---

[1]) E. Mueller und M. Soller, Z. Elektroch. **11**, 863 (1905); M. Le Blanc, Abhandlungen d. Bunsen-Ges. **3**, 21—31 (1910); vgl. auch Z. Karaoglanoff, Z. Elektroch. **12**, 5 (1906).

[2]) M. Le Blanc, a. a. O., S. 16—20.

[3]) G. Grube, Z. Elektroch. **18**, 189 (1912). — Ein Widerspruch mit den Angaben von G. Just (Z. phys. Ch. **63**, 513 [1908] und Z. Elektroch. **15**, 297 [1909]), nach denen Gold- und Platinanoden in Ferrocyankalilösungen polarisierbar wären, bleibt noch aufzuklären.

mit dünnen Ueberzügen von Berlinerblau bedeckt[1]), und in alkalischer Lösung tritt ähnliches an Platin oberhalb 50° auf, weil dann die Anode durch Zersetzung von Ferricyanid sich mit Eisenoxyd überzieht[2]). In allen Fällen, in denen hier Deckschichten in neutraler und alkalischer Lösung auftreten, vermitteln sehr wahrscheinlich die aus den Salzen bzw. Oxyden der Deckschichten bei der vermehrten Polarisation sich bildenden Superoxyde die Oxydation des Ferrocyanions zum Ferricyanion. Stören aber keine Deckschichten die unmittelbare Berührung des ganzen Anodenmetalles mit dem Elektrolyten, so scheint in der Tat der in Rede stehende Oxydationsvorgang durch einen unmittelbaren Ladungsübertritt zwischen Lösung und Elektrode sich zu vollziehen. Gleiches gilt für die Oxydation von Manganat zu Permanganat[3]).

Im Grunde ist der Vorgang der Oxydation, bei dem positive Ladung vermehrt wird, der gleiche wie der, bei dem negative Ladung vermindert wird: in beiden Fällen handelt es sich um Abgabe eines negativen Elektrons an die Elektrode:

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$$
$$FeCy_6'''' \rightarrow FeCy_6''' + \ominus.$$

Offenbar aber ist diese Abgabe im letzteren Falle eine weit leichtere als im ersteren; denn in diesem ist ein bereits eingetretener Mangel an Elektronen noch zu steigern, in jenem aber ein Ueberschuß an Elektronen zu vermindern. Es braucht deshalb nicht aufzufallen, daß es zur Erzwingung der weiteren Elektronenabgabe aus einem positiven Ion der Mitwirkung des zur Aufnahme eines Elektrons sehr befähigten Sauerstoffatoms bedarf.

Die bisher betrachteten Vorgänge, bei welchen Ladungsänderungen von Ionen eintreten, können dahin gekennzeichnet werden, daß ein Ion seinen Energieinhalt ändert, aber nicht seine Atomzahl. Zwei Molekeln, also auch zwei Ionen, welche in dieser Art zueinander in Beziehung stehen, bezeichnet man als Isomere. Bei der elektrolytischen Oxydation tritt nun aber noch eine weitere interessante Möglichkeit ein, daß nämlich unter Ladungsänderung mehrere gleichartige Ionen zu einem neuen, an Atomen reicheren, an relativer Zusammensetzung ihnen aber gleichen Ion zusammentreten, ein polymeres Ion bilden. So können z. B. die Anionen des Natriumthiosulfats $Na_2S_2O_3$ zu denen des Tetrathionats $Na_2S_4O_6$, die des Sulfits Na_2SO_3 zu denen des Dithionats $Na_2S_2O_6$, die der Schwefelsäure H_2SO_4 zu denen der Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$, die des Kaliumkarbonats K_2CO_3 zu denen des Perkarbonats $K_2C_2O_6$ oxydiert werden. Auch hier könnte man daran denken, die Elektrodenvorgänge durch Formeln wie

$$2\,S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6'' + 2\ominus$$
$$2\,SO_4'' \rightarrow S_2O_8'' + 2\ominus$$

zu beschreiben. Jedoch schon der Umstand, daß die Gleichgewichtspotentiale derartiger Ionen höchstens mit großer Unsicherheit zu bestimmen sind, und die Tatsache, daß gerade diese Vorgänge sich als sehr empfindlich gegen allerlei Aenderungen des bisher fast ausschließlich dabei als Elektrodenmaterial benutzten Platins erwiesen haben, machen es sehr wahrscheinlich, daß ihnen merkliche Reaktionswiderstände entgegenstehen, und daß sie nicht ohne weiteres als Ana-

[1]) F. Weigert, Z. phys. Ch. **60**, 532 (1907); O. Hauser und E. Biesalsky, Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 3511 (1912).

[2]) G. Grube, Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums. Stuttgart, Deutsche Verlagsgesellschaft, 1913, S. 71—77; Z. Elektroch. **20**, 340 (1914).

[3]) Hierfür fanden freilich K. Brand und J. E. Ramsbottom (Jour. prakt. Ch. **82**, 336 [1910]), im Gegensatz zu Le Blancs Beobachtungen, daß in alkalischer Lösung der Vorgang am Nickel schneller als am Platin verlief; es ist aber noch nicht erwiesen, ob dabei nicht etwa Deckschichten von MnO_2 mitwirken.

loga der vorher erörterten Vorgänge aufzufassen sind. Wahrscheinlich spielen bei diesen Vorgängen Oxydationen unter Mitwirkung primär anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs die ausschlaggebende Rolle.

Manche dieser Vorgänge, wie die Bildung der Ueberschwefelsäure oder des Perkarbonats, verlaufen in hoch konzentrierten Lösungen besonders günstig, in denen gerade die doppelt negativ geladenen Anionen SO_4'' oder CO_3'' gegenüber den einfach geladenen HSO_4' oder KCO_3' stark zurücktreten; daraus ergibt sich, daß jedenfalls doppelt negativ geladene Anionen keineswegs als Material für derartige Vorgänge notwendig sind; in solchem Falle dürfte daher der Vorgang als etwa im Sinne der Gleichung

$$2\,HSO_4' + O + H_2O \rightarrow H_2S_2O_8 + 2\,OH'$$

verlaufend anzunehmen sein. Die viel gebrauchte Darstellung[1]) dieser Art von Vorgängen durch Gleichungen wie

$$2\,HSO_4' + 2\oplus \rightarrow H_2S_2O_8$$

gestattet nicht, alle in dieses Gebiet gehörenden Erscheinungen gleich einfach wie die vorher angeführte Formulierung wiederzugeben[2]).

Auch die Polymerisation der Anionen erfolgt bald ohne merkliche Sauerstoffentwicklung, wie diejenige von S_2O_3'' oder SO_3'', bald erfordert sie so hohe Potentiale wie diejenige von SO_4'' oder CO_3'', daß sie stets von erheblicher Sauerstoffentwicklung begleitet ist.

Wenn auch nicht zu leugnen ist, daß einzelne unter Ladungsänderung vor sich gehenden elektrolytischen Oxydationsvorgänge durchaus reversibel verlaufen, und die Annahme eines einfachen Ladungsübertritts zwischen Lösung und Elektrode bei ihnen möglich ist, so weist doch die große Mehrzahl dieser Vorgänge einen verzögerten Reaktionsverlauf auf, der die Annahme einer rein chemischen Mitwirkung primär elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffs bzw. der in der Elektrodenoberfläche dabei entstehenden Oxyde des Elektrodenmaterials unabweisbar macht. Wie wir es schon für die elektrolytische Reduktion kennen lernten, besteht daher auch bei der elektrolytischen Oxydation zwischen den Vorgängen, die eine Ladungsänderung von Ionen hervorrufen, und denen, welche den Sauerstoff- bzw. Wasserstoffgehalt von Ionen oder ungeladenen Molekeln ändern, kein grundsätzlicher Unterschied, da letztere Vorgänge wieder ganz allgemein mit begrenzter Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen.

c) Elektrolytische Oxydation unter Vermehrung des Sauerstoff-, bzw. Verminderung des Wasserstoffgehaltes von Verbindungen.

α) Allgemeiner Verlauf solcher Vorgänge.

Die beschränkte Geschwindigkeit der unter Vermehrung des Sauerstoff- bzw. Verminderung des Wasserstoffgehaltes von Ionen oder nicht leitenden Molekeln verlaufenden, elektrolytischen Oxydation zeigt sich wieder darin, daß auch da, wo das Gleichgewichtspotential des Reduktionsmittels sich sicher einstellt, dieses doch nicht den Beginn stärkeren Stromdurchganges bei anodischer Polarisierung bezeichnet. Vielmehr verläuft auch hier die Stromdichtepotentialkurve (s. oben S. 578 und Fig. 117) von diesem Punkte an zunächst nahe der Spannungsachse und erhebt sich über diese erst bei höheren Potentialen allmählich stärker in dem Maße, wie deren Steigerung die der Reaktion entgegenstehenden Widerstände überwindet, wie die Zunahme der Sauerstoffbeladung der Elektrode deren Oxydationswirkung beschleunigt.

---

[1]) F. Richarz, Ber. d. D. Chem. Ges. **21**, 1673 (1888).

[2]) A. Friessner, Z. Elektroch. **10**, 287 (1904).

Bei guten anodischen Depolarisatoren gelten für den Einfluß der Konzentration des Oxydationsobjektes und der Temperatur auf den Verlauf der Stromspannungskurven ganz ähnliche Beziehungen, wie wir sie oben (S. 582 u. 588) für die elektrolytische Reduktion kennen lernten und theoretisch begründeten.

Mit der Tatsache, daß die Zahl der uns bekannten Stoffe von hohem Reduktionspotential verhältnismäßig klein ist, hängt es vielleicht zusammen, daß die Oxydationen unter völliger Depolarisation nicht sehr häufig vorkommen. Vielmehr besteht bei elektrolytischen Oxydationen die große Neigung, daß freier Sauerstoff sich an der Anode entwickelt. Dessen Auftreten aber ist, zumal an dem so oft als Anodenmaterial gebrauchten Platin, wie wir wissen (S. 330), mit einer allmählich eintretenden, sehr beträchtlichen Steigerung des Anodenpotentials verbunden. Diese tritt auch schon bei kleinen Stromdichten stark hervor, also auch dann, wenn neben einer den wesentlichen Strombedarf beanspruchenden Oxydation nur ein kleiner Anteil des Stromes freien Sauerstoff liefert. Der für die Oxydation zur Verwendung gelangende Sauerstoff erlangt dadurch eine sehr bedeutende Oxydationskraft, wie man ohne weiteres aus dem Umstande erkennt, daß für gegebene OH'-Konzentration einer Lösung die Oxydationspotentiale auch der kräftigsten Oxydationsmittel fast stets unter dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Anodenpotential liegen, und daß dieses am glatten Platin nur wenig unter dem Betrage des Oxydationspotentials eines zu 10% ozonisierten Sauerstoffs liegt. Dieser Potentialanstieg läßt sich, wie wir oben (S. 331) sahen, einschränken oder vermeiden, wenn man den oxydierenden Gleichstrom mehr oder weniger stark mit Wechselstrom überlagert[1]). Ob und wie weit diese Arbeitsweise bei der Oxydation empfindlicherer organischer Verbindungen mit Erfolg angewandt werden kann, ist noch nicht untersucht.

Bei Anwendung bloßen Gleichstromes sind jedenfalls vorsichtige und gelinde Oxydationen, z. B. einzelner Teile der Molekeln komplizierterer Kohlenstoffverbindungen, mittels elektrolytischen Sauerstoffs nur dann möglich, wenn dessen Auftreten in Gasform ganz unterdrückt wird, also eine größere Freiheit in der Regelung des Anodenpotentials noch bestehen bleibt. Das ist aber, wie gesagt, häufig wegen der Langsamkeit der Wechselwirkung des zu oxydierenden Körpers mit dem Elektrolytsauerstoff nicht möglich. Ein Beispiel hierfür ist das Verhalten des Pyridins und seiner Homologen bei der Elektrolyse. Gegen chemische Oxydationsmittel ist ersteres sehr beständig, die Seitenketten der letzteren aber werden durch alkalische Permanganatlösung leicht zu Karboxylgruppen, die homologen Pyridine dadurch also zu Pyridinkarbonsäuren oxydiert. Will man aber letztere Oxydation durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff vollziehen, so verläuft sie an Metallelektroden so langsam, daß es stets zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs kommt. Bei dem dann eintretenden Anodenpotential aber vermag der Elektrolytsauerstoff auch das Pyridin zu verbrennen, und bei den Homologen erstreckt sich daher die elektrolytische Oxydation auch alsbald auf den Pyridinkern. Der Oxydationsvorgang verläuft in solchen Fällen, worauf ELBS schon frühzeitig hinwies[2]), häufig in der gleichen Richtung, als wenn er durch Wasserstoffsuperoxyd veranlaßt würde. Auch im tierischen Organismus, wo die dem Wasserstoffsuperoxyd nahestehenden Oxydasen im Stoffwechsel die Oxydationen vermitteln, werden oft auch schwer oxydierbare organische Verbindungen nahe der gewöhnlichen Temperatur bis zu CO_2 verbrannt. Das Gemein-

---

[1]) E. DRECHSEL hat eine Reihe gelinder Oxydationen organischer Verbindungen bei der Elektrolyse mit Wechselstrom allein zwischen Platinelektroden ausgeführt (J. f. prakt. Ch. **29**, 229 [1884]; **34**, 135 [1886]; **38**, 65 [1888]); solche Arbeitsweise ist möglich, wenn weder Ausgangs- noch Endprodukt der kathodischen Reduktion unterliegen.

[2]) J. f. prakt. Ch. **48**, 179 (1893); vgl. auch F. FICHTER, Bull. Soc. Vaudoise des Sciences Naturelles **51**, 513 (1915).

same mit den elektrolytischen Oxydationen ist dabei das vorübergehende Auftreten freier Sauerstoffatome.

Eine andere wichtige Folgerung aus den hohen Werten des Anodenpotentials bei der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung ist es, daß bei der Elektrolyse Oxydationen gelingen, welche mit rein chemischen Mitteln nicht zu erreichen sind, wie beispielsweise die Bildung der Ueberschwefelsäure und ihrer Salze aus Schwefelsäure oder Sulfaten.

β) Der Einfluß der OH'-Konzentration an der Anode.

Das Potential einer Sauerstoff entwickelnden Anode hängt auch von der Konzentration der Hydroxylionen an der Anode ab, und ist daher in alkalischer Lösung niedriger als in saurer. Man wird also besonders schwer zu vollziehende Oxydationen in saurer und nicht in alkalischer Lösung vornehmen. Dabei ist zu bedenken, daß ein neutraler Elektrolyt an der Anode sauer werden muß, weil der sich entwickelnde oder zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff Wasserstoffionen in der Lösung hinterläßt. Eine Ausnahme hiervon kann allerdings eintreten, wenn der Oxydationsvorgang selbst, wie z. B. der oben angeführte der Persulfatbildung, Hydroxylionen liefert. Im allgemeinen ist aber der Elektrolyt, wenn er nicht von Haus aus alkalisch ist, in der Umgebung der Anode sauer.

Zwischen einem stark sauer und einem stark alkalisch gehaltenen Elektrolyten kann ein weiterer Unterschied für elektrolytische Oxydationen unter Umständen in dem zu oxydierenden Material vorliegen. Ist nämlich dieses, was oft vorkommt, der negative Rest einer Säure, und ist diese nur mäßig stark, so wird durch Gegenwart eines Ueberschusses einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure, ihre Dissoziation so herabgedrückt, daß jene Säure nahezu vollständig im undissoziierten Zustande in der Lösung vorliegt. In alkalischer Lösung dagegen besteht ihr Salz in erheblich dissoziierterem Zustande und hier können dessen Anionen, dort wesentlich die nicht dissoziierten Molekeln der freien Säure, also ganz verschiedene Körper, dem Angriffe des Elektrolytsauerstoffs unterliegen. So verläuft z. B. die Oxydation in Schwefelsäure gelöster Oxalsäure in einer von den Versuchsbedingungen ganz anders beeinflußten Weise als die Elektrolyse der alkalischen Lösung ihrer Salze; ähnliche Unterschiede bestehen für die Oxydation der Ameisensäure, der Essigsäure, der schwefligen oder der salpetrigen Säure. In solchen Fällen kann durch die Aenderungen in dem der Oxydation unterliegenden Material die erst erörterte Wirkung der anwesenden *OH'* auf das Anodenpotential stark verdeckt werden. So wird eine alkalische Acetatlösung reichlich, eine Lösung von Essigsäure in Schwefelsäure gar nicht anodisch oxydiert, obgleich die Oxydation des Acetats durch gesteigertes Anodenpotential gefördert wird. Andererseits wird eine Nitritlösung an einer Eisenanode nur sehr träge zu Nitrat oxydiert, solange die Umgebung der Anode genügend alkalisch ist, während bei zu geringem oder bei ganz fehlendem Alkaligehalt die dann an der Anode auftretende salpetrige Säure bzw. ihre Zersetzungsprodukte sehr energisch in die Nitratstufe oxydiert werden[1]).

γ) Der Einfluß des Anodenmaterials auf elektrolytische Oxydationen.

Als ein Mittel, den Verlauf elektrolytischer Reduktionen in mannigfacher Weise zu beeinflussen, erwies sich dort die Wahl des Elektrodenmaterials. Auch für die Oxydationen ist sie von erheblicher Bedeutung.

---

[1]) E. Mueller und F. Spitzer, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 778 (1905).

Als Anodenmaterialien kommen in saurer Lösung fast lediglich die Platinmetalle, vor allem Platin, daneben auch Iridium und Palladium, in Betracht; in alkalischer Lösung außer diesen noch Nickel und Eisen. Dazu kommt dort Bleisuperoxyd, hier Nickelsuperoxyd; die mit Superoxyd zu überziehenden Bleielektroden gewinnen an Haltbarkeit durch einen kleinen Kupfergehalt[1]). Die Auswahl für verschiedene Anodenmaterialien ist also weit beschränkter als die des Kathodenmaterials, doch wird dies zum Teil ausgeglichen durch mannigfaltige Möglichkeiten in der Abstufung des Potentials einzelner Anodenmaterialien, insbesondere des Platins. Wie für die elektrolytische Reduktion die aus den Kathodenmaterialien vom Strom erzeugten Wasserstofflegierungen als die Träger der Reduktionswirkungen und deren Verschiedenheit an den verschiedenen Kathodenmetallen anzusehen sind, so sind es für die anodische Oxydation die Oxydbeladungen der Anodenmaterialien. Ueberzieht sich aus der Anodenlösung heraus ein Anodenmetall mit einem ihm fremden Oxyd, so nehmen daher die Oxydationsvorgänge, ganz wie wir es von der Sauertsoffentwicklung schon sahen, einen Verlauf, wie an den diesem Oxyd zugehörigen Metallanoden. Chromsalze, die an reinen Platinanoden nicht, an Bleisuperoxydanoden aber leicht zu Chromsäure oxydiert werden, erfahren diesen Vorgang auch an jenen Anoden, sobald der Elektrolyt auch nur eine Spur eines Bleisalzes enthält, da dieses auf der Anode Bleisuperoxyd gibt[2]). In alkalischer Lösung wird Ammoniak an Platinanoden zu Stickstoff, Stickoxydul und Nitrat oxydiert; an Anoden aus Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen entsteht aber neben Stickstoff auch mehr oder weniger, am Kupfer ausschließlich Nitrit. Werden Salze der letztgenannten Metalle einer Lösung von Ammoniak in Natronlauge zugeführt, in der sich eine Platinanode befindet, so verläuft der Oxydationsvorgang ähnlich wie an jenen Metallen, während deren Oxyde auf dem Platin erscheinen und dessen Potential auf die ihnen entsprechenden Werte herabsetzen[3]). Diese Erscheinungen sind ganz analog denen, bei welchen eine Kathode von hoher Ueberspannung durch Ueberzug mit einem Fremdmetall ein niederes Potential annimmt und die dem Grundmetall eigentümlichen Reduktionswirkungen einbüßt.

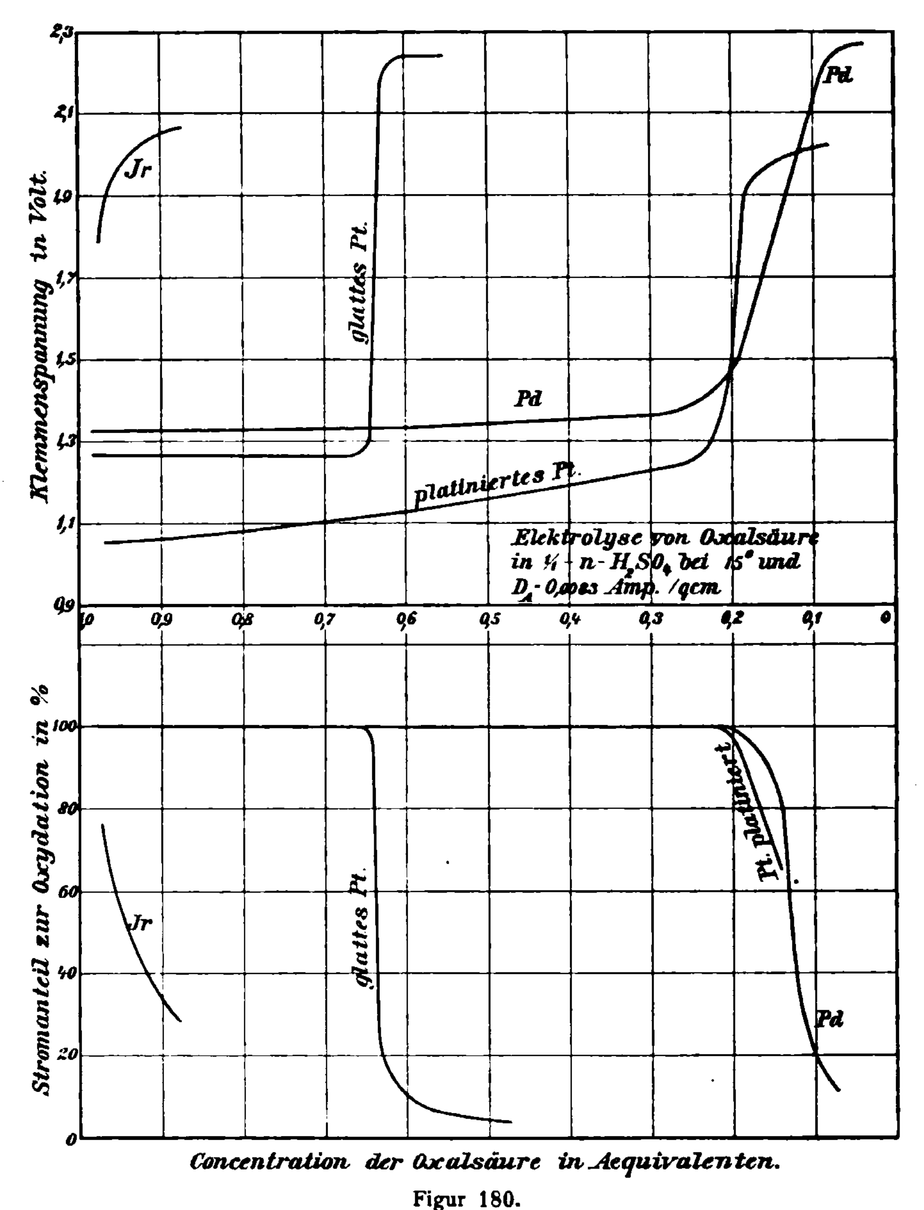
Das Elektrodenmaterial kann nun wieder in mehrfacher Weise günstig auf die Oxydationsvorgänge wirken: entweder es vermindert den Reaktionswiderstand, oder es steigert das Potential, oder es tut beides.

Soll der den Reaktionswiderstand vermindernde katalytische Einfluß des Elektrodenmaterials eindeutig hervortreten, so hat man wesentlich solche Oxydationsvorgänge zu betrachten, bei denen die das Elektrodenpotential stark beeinflussende Sauerstoffentwicklung ausbleibt.

Ein Beispiel hierfür bietet die elektrolytische Oxydation der Oxalsäure, welche, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit theoretischer Stromausbeute nach $H_2C_2O_4 + O \rightarrow 2\,CO_2 + H_2O$ zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, und zwar so lange, bis für eine gegebene Stromdichte und Temperatur bei einer bestimmten Konzentration der Oxalsäure Sauerstoffentwicklung einsetzt, das Anodenpotential zugleich stark emporschnellt, und der zur Oxydation verbrauchte Teil der Stromarbeit auf einen kleinen Betrag herabgeht. Die Konzentration der Oxalsäure, bei welcher unter sonst gleichen Umständen diese Aenderungen des Anodenpotentials und der Stromausbeute eintreten, ist an verschiedenen Anodenmaterialien sehr verschieden; je geringer sie an einer Anode ist, um so mehr beschleunigt diese die Einwirkung des Elektrolytsauerstoffes auf die Oxalsäure. Die umstehende Kurvenzeichnung (Fig. 180) zeigt den Einfluß der

[1]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 252 759 (1911).
[2]) F. Regelsberger, Z. Elektroch. **6**, 308 (1899); E. Mueller und M. Soller, Z. Elektroch. **11**, 863 (1905).
[3]) E. Mueller und F. Spitzer, Z. Elektroch. **11**, 917 (1905).

Konzentration der Oxalsäure auf den Verlauf ihrer Elektrolyse in $^1/_1$-n-H_2SO_4 bei 15° und D_A = 0,0083 Amp./qcm, und zwar geben die unteren Kurven die zur Oxydation verbrauchten Stromanteile, die oberen die Klemmenspannung an, welche, gegenüber platinierten Kathoden und bei immer gleichem Betrage von JW gemessen, dem Anodenpotential parallel ist. Man sieht, daß das Iridium am wenigsten, das Palladium und platinierte Platin am stärksten die



Figur 180.

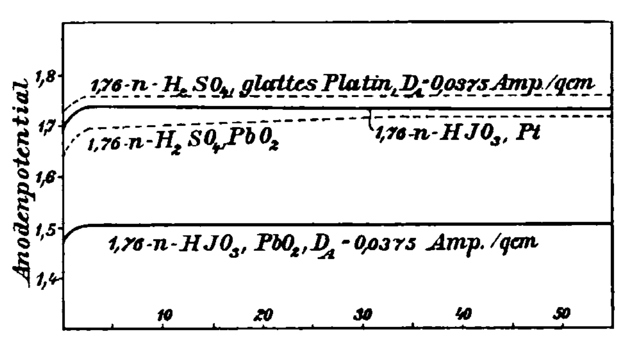
anodische Oxalsäureoxydation beschleunigen, während das glatte Platin eine Mittelstellung einnimmt[1]).

Ein Beispiel einer etwas anderen Art von katalytischer Beschleunigung einer elektrolytischen Oxydation liegt vor, wenn man bei der anodischen Ueberführung der Jodsäure in Ueberjodsäure eine Anode aus glattem Platinblech durch eine solche von Bleisuperoxyd ersetzt, wie man sie erhält, wenn man eine Bleielektrode

[1]) A. Bueltemann, Dissert. Dresden 1905.

in normaler Schwefelsäure etwa eine Stunde mit $D_A = 0{,}01$ bis 0,002 Amp./qcm anodisch polarisiert. An ersterer Elektrode wird Jodsäure nur mit einer Stromausbeute von 1 %, an letzterer aber mit einer solchen von 100 % zu Ueberjodsäure oxydiert [1]). Daß diese starke Steigerung der dem Oxydationsvorgange dienenden Stromstärke durch eine vom Bleisuperoxyd bewirkte Verminderung des Reaktionswiderstandes hervorgerufen ist, lehrt die Tatsache, daß bei der Elektrolyse der Jodsäure das Anodenpotential am Bleisuperoxyd sehr viel niedriger liegt als am glatten Platin, wie es Fig. 181 zeigt [2]). Auch die oben erwähnte Begünstigung der Oxydation einer sauren Chromisalzlösung zur Chromsäure an Bleisuperoxydanoden gehört hierher, und noch in manchen anderen Fällen [3]), z. B. auch bei der Oxydation mancher organischen Verbindungen ist ein günstiger Einfluß des Bleisuperoxyds auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen beobachtet, und hat sich da, wo er näher untersucht ist, als auf Verminderung des Anodenpotentials infolge katalytischer Wirkung des Bleisuperoxyds beruhend erwiesen.

Diese letzteren Fälle sind sehr ähnlich demjenigen bei der Reduktion, bei welchem eine Silber- oder eine Kupferkathode die Reduktion des Nitrats zu Nitrit unter starker Potentialerniedrigung begünstigte, und wo die katalytische Wirksamkeit des Elektrodenmaterials parallel läuft seiner Fähigkeit, den von ihm bevorzugten Reduktionsvorgang seinerseits auch rein chemisch hervorrufen zu können (S. 585). Ganz entsprechend vermag Bleisuperoxyd sowohl Jodsäure zu Ueberjodsäure oder Chromisulfat zu Chromsäure zu oxydieren, als auch allgemein da, wo es elektrolytische Oxydation beschleunigt, die zu oxydierenden Körper auch rein chemisch zu oxydieren.



Figur 181.

Die verschiedene Wirksamkeit z. B. des glatten Platins oder des Iridiums bei der Oxalsäureoxydation wird man entsprechend der verschiedenen Geschwindigkeit zuschreiben, mit der die in den Oberflächen dieser Metalle bei anodischer Polarisierung anzunehmenden Primäroxyde in der Konzentration, in der sie dort auftreten können, auf die Oxalsäure einzuwirken vermögen.

Verläuft nun eine elektrolytische Oxydation unter Sauerstoffentwicklung, so bestimmt in erster Linie diese das Elektrodenpotential. Wie außerordentlich große Unterschiede, zumal in alkalischer Lösung, dieses dabei an verschiedenen Anodenmaterialien annehmen kann, wurde oben (S. 330) dargelegt, und es zeigte sich, daß am glatten Platin bei weitem das höchste, am Eisen und Nickel aber das geringste Anodenpotential zur Sauerstoffentwicklung mit bestimmter Stromdichte erforderlich war.

Man wird also Oxydationsvorgänge, welche bei niedrigem, zur Sauerstoffentwicklung aber schon ausreichendem Potential mit geringer oder verschwindender Stromausbeute verlaufen, mit besserer Stromausbeute durchführen können, wenn man für die Anode ein solches Metall wählt, an welchem durch die Sauerstoffentwicklung das Anodenpotential eine erhebliche Steigerung erfährt. Die

---

[1]) E. MUELLER und A. FRIEDBERGER, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 2655 (1902).
[2]) E. MUELLER, Z. Elektroch. **10**, 61 (1904).
[3]) Vgl. K. ELBS, Chem. Ztg. **17**, 210 (1893); TH. KEMPF, D. R. P. 117251 (1901); J. SEBOR, Z. Elektroch. **9**, 370 (1903).

kräftigsten Oxydationswirkungen des Elektrolytsauerstoffs werden wir also am glatten Platin erreichen, während da, wo nur langsam oxydierbare und durch zu hohe Oxydationspotentiale zu leicht zerstörbare Stoffe an der Anode gerade geschont werden sollen, tunlichst Eisen als Elektrodenmaterial zu wählen ist. Das glatte Platin spielt also für Oxydationen als Elektrodenmaterial die entsprechende Rolle wie Quecksilber und Blei für die Reduktion, während das Eisen dort ähnlich wirkt wie hier platiniertes Platin.

Dieser Unterschied im Verhalten des Anodenmaterials wurde schon 1839 von SCHOENBEIN beobachtet, indem er fand, daß Alkohol an Eisenanoden vom anodisch entwickelten Sauerstoff nur wenig verbraucht, am Platin aber unter sonst gleichen Bedingungen die Sauerstoffentwicklung völlig unterdrückt. Einige im folgenden zusammengestellten Beispiele mögen des weiteren den Einfluß verschiedener Anodenmaterialien auf elektrolytische Oxydationen kennzeichnen; es handelt sich dabei um das Verhalten von ameisensaurem, oxalsaurem und salpetrigsaurem Alkali bei 15°; die Klemmenspannungen sind gegenüber platinierten Kathoden (jedesmal nach 10 Minuten und etwa 2 Stunden) gemessen, also den Anodenpotentialen parallel.

Anodenmaterial	1-*n*-HCO_2Na, 2-*n*-KOH. D_A = 0,033 Amp./qcm		2-*n*-$K_2C_2O_4$, 1-*n*-KOH. D_A = 0,033 Amp./qcm		1-*n*-KNO_2, 1-*n*-KOH. D_A = 0,02 Amp./qcm	
	Oxydation	Klemmenspannung in Volt	Oxydation	Klemmenspannung in Volt	Oxydation	Klemmenspannung in Volt
Platin glatt	95 %	2,8 —2,9	87—98 %	3,10—3,15	10,8 %	2,53—2,61
Iridium	86 %	2,6 —2,8	88 %	2,62—2,64	97 %	2,60—2,69
Palladium	97 %	1,95—2,1	0 %	2,3 —2,5	96 %	2,30—2,34
Nickel	45 %	1,97—2,07	—	—	4 %	2,22—2,24
Eisen	18 %	1,99—2,05	0 %	2,2	4 %	2,32—2,39

Man sieht, wie im allgemeinen mit steigender Klemmenspannung, also steigendem Anodenpotential, die hier behandelten, als recht träge bekannten Oxydationsvorgänge begünstigt, zum Teil erst in erheblichen Beträgen hervorgerufen werden. Freilich bedarf es nicht immer des Zwanges eines hohen Anodenpotentials; es treten vielmehr in einigen Fällen, wie z. B. beim Palladium gegen Natriumformiat oder Kaliumnitrit, katalytische Einflüsse auf, indem die Oxydbeladungen der Elektroden schon bei den ihnen entsprechenden niedrigen Potentialen gewisse Oxydationen schon mit großer Geschwindigkeit vollziehen. Andererseits erkennt man am Verhalten des Platins gegen Nitrit, daß Oxydbeladungen sehr hohen Potentials keineswegs immer einem Oxydationsvorgange besonders große Geschwindigkeit verleihen.

Für die Beurteilung des auf Herbeiführung einer Potentialsteigerung beruhenden Einflusses von Anodenmaterialien kommt auch hier ganz wie bei den entsprechenden Reduktionserscheinungen wieder nicht die zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderliche Ueberspannung in Betracht, sondern diejenige, welche bei dauernder Sauerstoffentwicklung an der betreffenden Elektrode und bei der gerade benutzten Stromdichte wirklich herrscht. An manchen Anodenmetallen, insbesondere am Platin, erfährt, wie wir wissen, bei gleicher Stromdichte und Temperatur das Potential eine starke zeitliche Steigerung. Oxydationsvorgänge, welche durch hohes Anodenpotential gefördert werden, müssen an solchen Elektroden also eine zeitliche Begünstigung erfahren. Am glatten Platin ist der Potentialanstieg (s. Fig. 91, S. 330) bei anodischer Sauerstoffentwicklung besonders stark, wird aber durch kurze Stromunterbrechung sehr rasch

wieder verloren und muß bei Wiedereinschaltung des Stromes erst mit der Zeit wiedergewonnen werden. Dem entspricht der Gang mancher Oxydationen an glattem Platin. Folgender Verlauf der elektrolytischen Oxydation von 120 ccm einer Lösung von 40 g KJO_3, 60 g KOH, 2 g K_2CrO_4 im Liter an einer glatten Platinanode mit 0,5 Ampere (D_A = 0,01 Amp./qcm) bei 15 bis 16° ist bezeichnend für solches Verhalten[1]).

Zeit in Minuten	Klemmenspannung in Volt	Hundertteile des Stromes, welche Jodat zu Perjodat oxydieren
25	3,085	9,3
50	3,157	13,2
130	3,340	29,8
155	3,385	35,2
185	3,405	37,6
215	3,434	40,1
Der Strom wurde 10 Minuten lang unterbrochen und dann die Elektrolyse von neuem aufgenommen.		
12	2,995	9,7
75	3,123	23,4
120	3,370	30,7

Da der Potentialanstieg an einer sauerstoffentwickelnden glatten Platinanode um so schneller erfolgt, je höher die Stromdichte ist, so wird durch deren Steigerung auch die Stromausbeute bei Vorgängen wie dem obigen schneller konstant werden und weniger durch Stromunterbrechungen beeinflußt sein. Die Tatsachen haben diese Ueberlegung bestätigt.

Im Gegensatz zum glatten Platin ist das platinierte Platin dadurch ausgezeichnet, daß es Potentiale, die ihm durch anodische Sauerstoffentladung allmählich aufgezwungen sind, nur mehr oder weniger langsam wieder verliert. Insbesondere sind es Potentialwerte zwischen + 1,1 und + 1,5 Volt gegen die in den gleichen Elektrolyten tauchende Wasserstoffelektrode, welche eine platinierte Anode nach Unterbrechung der Sauerstoffbeladung recht beträchtliche Zeit beibehält. Kann man also durch verschieden starke Beladung mit elektrolytischem Sauerstoff platinierten Anoden wechselnde Potentiale erteilen, so kann man an ihnen nach solcher Vorbehandlung auch sehr wechselnde Oxydationswirkungen hervorrufen[2]). Man kann z. B., wenn für ein vollkommen depolarisierendes Reduktionsmittel zwei Oxydationsvorgänge möglich sind, von denen der eine ein höheres Anodenpotential verlangt als der andere, an einer platinierten Anode den ersteren immer mehr gegenüber dem letzteren hervortreten lassen, je mehr man durch eine Vorpolarisierung das Anodenpotential gesteigert hat. Dieser Fall liegt vor bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumsulfit. Dessen Anionen können dabei einerseits zu denen des Sulfats:

$$SO_3'' + O \rightarrow SO_4'',$$

andererseits zu denen des Dithionats:

$$2\,SO_3'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_6'' + 2\,OH'$$

oxydiert werden; beide Vorgänge treten ein, ehe freier Sauerstoff in Bläschen sich entwickeln kann, und werden an platinierten Anoden durch verschiedene

[1]) E. Mueller, Z. Elektroch. **10**, 50 (1904); vgl. W. Oechsli, ebenda **9**, 813 (1903).
[2]) C. J. Thatcher, Z. phys. Ch. **47**, 659; F. Foerster und A. Friersner, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 2515 (1902).

Vorbehandlung in ihrem Umfange stark beeinflußt, wie folgende Beobachtungen lehren:

Elektrolyt 125 ccm einer Lösung mit 380 g $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ auf 1 Liter; Stromstärke 0,17 Ampere, $D_A = 0{,}001$ Amp./qcm, Kathode platiniert.

Vorbehandlung der Anode	Klemmenspannung in Volt	Anodenpotential in Volt	Stromausbeute
5 Minuten mit 0,03 Amp./qcm platiniert und dadurch kathodisch polarisiert	1,440 bis 1,480	+ 0,319 bis + 0,353	0 % Dithionat 100 % Sulfat
Dieselbe Anode, frisch nachplatiniert und dann mit 0,015 Amp./qcm 40 Stunden in reinster Natronlauge anodisch vorpolarisiert	1,820 bis 1,890	+ 0,642 bis + 0,785	47 % Dithionat 53 % Sulfat
Dieselbe Anode ohne Nachplatinierung vorübergehend mit 0,03 Amp./qcm kathodisch polarisiert	1,510 bis 1,620	+ 0,411 bis + 0,521	8 % Dithionat 92 % Sulfat

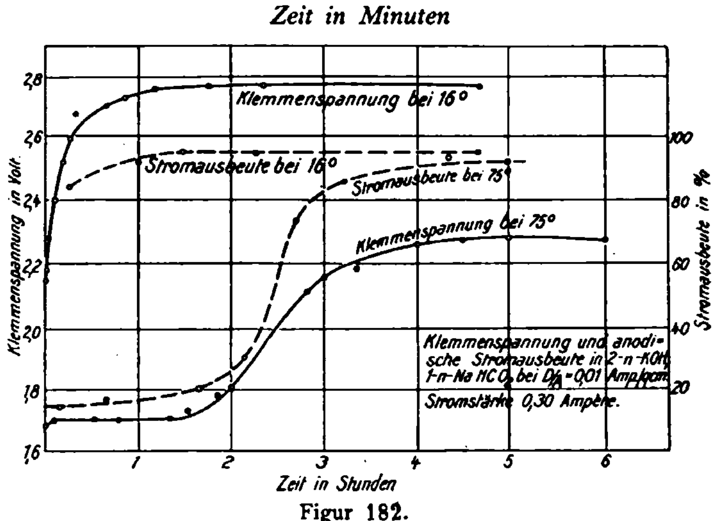
Durch andauernde Vorpolarisierung kann man also das Potential, bei welchem an platinierter Anode die Elektrolyse des Sulfits beginnt, um mehr als 0,3 Volt steigern, und begünstigt dadurch die Dithionatbildung, welche eines höheren Anodenpotentials bedarf als die Sulfatbildung.

Das der Elektrode zu Anfang erteilte Anodenpotential bleibt hier während der Elektrolyse des stark reduzierenden Elektrolyten nicht nur erhalten, sondern steigert sich noch beträchtlich. Das kann nur daher rühren, daß die Sauerstoffbeladung der Anode dauernd zunimmt, obgleich keine analytisch nachweisbaren Mengen von Sauerstoffgas frei werden. Das Sulfit verbraucht den in der Elektrode vom Strome zunächst abgeschiedenen Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit bis auf sehr kleine Reste. Indem aber im Verlauf der Elektrolyse der Depolarisator seine Konzentration vermindert, werden die in der Elektrode verbleibenden Sauerstoffreste immer größer; schließlich sättigen sie die Elektrodenoberfläche, und es kommt zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs. In solcher Weise gestaltet sich stets der Verlauf der elektrolytischen Oxydation starker Depolarisatoren.

Bedarf ein Oxydationsvorgang eines höheren Potentials, als zum Beginn der Sauerstoffentwicklung aus dem vorliegenden Elektrolyten an platinierter Anode erforderlich ist, so kann die Sauerstoffentwicklung deren Potential so weit steigern, daß der gedachte Oxydationsvorgang beginnt. Auch hier kann man durch Vorbehandlung in Natronlauge oder Schwefelsäure die Erreichung des für den gewünschten Vorgang erforderlichen Potentials beschleunigen. So erlangt durch energische Vorpolarisierung in Natronlauge eine platinierte Anode die Fähigkeit, bei der Elektrolyse von Kaliumacetat Aethan zu bilden, während an frisch platinierter Anode dieser einen verhältnismäßig hohen Potentialwert voraussetzende Vorgang für lange Zeit ausbleibt[1]). Auch die primäre Oxydation des Hypochlorits zu Chlorat (S. 663) bleibt an frisch platinierter Anode aus, während sie an einer mit Sauerstoff schon beladenen platinierten Anode sehr wohl vonstatten geht.

[1]) Z. Elektroch. **10**, 731 (1904).

Bei Erörterung der anodischen Sauerstoffentwicklung wurde auch ein besonderes zeitliches Verhalten von glatten Platin- oder Iridiumanoden beschrieben, welches darin besteht, daß, bevor deren Potential die gewöhnlichen, sehr hohen Werte bei anodischer Sauerstoffentwicklung ersteigt, es eine gewisse Zeit hindurch niedere, zeitlich nur langsam ansteigende Werte aufweist, welche den an mit Platin- oder Iridiummohr überzogenen Elektroden zu beobachtenden Potentialen nahe liegen, und von denen das Potential früher oder später auf die gewöhnlichen hohen Werte hinaufspringt. Das Auftreten dieses **instabilen Zustandes der Elektrode** wird, wie wir sahen (S. 332, Fig. 93), durch voraufgehendes Ausglühen und durch höhere Elektrolyttemperatur begünstigt; als besonders haltbar erweist sich dieser Zustand bei Gegenwart eines schwachen Reduktionsmittels, wie Natriumformiat. Wie dieses, nach den oben angeführten Versuchen, an Elektroden mit niederem Oxydationspotential nur träge anodisch oxydiert wird, erfolgt auch an glatten Platinanoden seine Oxydation mit nur geringer Stromausbeute, solange das Potential der Anode sich auf den niedrigeren Werten hält. Erst wenn es von diesen auf die gewöhnlichen Beträge emporschnellt, wird auch die Stromausbeute des Oxydationsvorganges eine so gute, wie man sie an diesen Elektroden gewöhnlich beobachtet[1]). Die Kurven in Figur 182 veranschaulichen diese Zusammenhänge für glattes Platin und $D_A = 0{,}01$ Amp./qcm; während bei 16° die instabile Potentiallage des Platins höchstens sehr kurze Zeit besteht, ist sie bei 75° mit der zugehörigen niedrigen Stromausbeute über längere Zeit zu beobachten. Ganz ähnliches zeigt sich an glatten Iridiumanoden; nur insofern bestehen Unterschiede, daß in der niederen Potentiallage die Stromausbeuten am Iridium etwas besser als am Platin, bei der höheren am Platin etwas besser als am Iridium sind: das bei den niederen Potentialen in der Anodenoberfläche auftretende Iridiumoxyd ist also als etwas schneller auf HCO_2' wirkend zu denken als das entsprechende Platinoxyd, während bei den höheren Potentialen das Umgekehrte anzunehmen sein dürfte.



Figur 182.

δ) Der Einfluß der Temperatur auf elektrolytische Oxydationen.

Gesteigerte Temperatur vermindert sehr allgemein die Reaktionswiderstände. Sofern diese für einen Oxydationsvorgang klein genug sind, daß er ohne Sauerstoffentwicklung verläuft, wird gesteigerte Temperatur ihn begünstigen. Das kommt dann darin zum Ausdruck, daß die Stromdichtepotentialkurve sich steiler von der Potentialachse erhebt, und daß der Betrag, bis zu welchem die Konzentration des Depolarisators bei bestimmter Stromdichte herabgehen kann, ohne daß Sauerstoffentwicklung eintritt, bei höherer Temperatur immer kleiner wird,

---

[1]) P. Staehelin, Dissert. Zürich 1908, S. 39—49; Z. phys. Ch. 69, 259—270 (1909).

zumal diese auch das Herandiffundieren der zu oxydierenden Substanz an die Anode sehr erleichtert.

Verläuft aber eine elektrolytische Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung, so wirkt eine Temperatursteigerung zu gleicher Zeit nach zwei Richtungen: einerseits ruft sie, wie früher gesagt, eine Verkleinerung des die Sauerstoffentwicklung begleitenden Potentialanstieges, zumal an Platin und Iridium, hervor: eine gesteigerte Temperatur gestattet dann bei gegebener Stromdichte nicht so hohe Anodenpotentiale zu erreichen, wie es bei niederer Temperatur möglich ist; auf der anderen Seite verkleinert gesteigerte Temperatur wieder die der Oxydation entgegenstehenden Widerstände.

Ist also bei gewöhnlicher Temperatur eine gute Stromausbeute für einen anodischen Oxydationsvorgang durch die hohe Potentiallage etwa an glatter Platinanode bedingt, so wird sie durch gesteigerte Temperatur eine Verminderung erfahren, während an anderen Elektroden von niedrigerem Potential der gleiche Vorgang durch Temperatursteigerung gefördert wird. Der erstere Einfluß zeigt sich an der Wirkung der beiden Potentiallagen, welche am glatten Platin bestehen können, auf die Oxydation einer $2\text{-}n\text{-}KOH$, $1\text{-}n$ HCO_2Na-Lösung bei wechselnder Temperatur in den Kurven der Figur 182.

Die zweite Art des Temperatureinflusses tritt für den gleichen Vorgang der Oxydation einer alkalischen Formiatlösung an Eisen- oder Nickelanoden hervor. Die folgenden Beobachtungen beziehen sich auf die gleiche Stromdichte wie die in Figur 182 wiedergegebenen.

	16°		75°	
	Stromausbeute in %	Klemmenspannung in Volt	Stromausbeute in %	Klemmenspannung in Volt
Eisen	15	1,99	31	1,83
Nickel	66	1,86	94	1,70
Platin platiniert .	86	2,12	92	1,68

Während an Eisen- und Nickelanoden offenbar nur der auf Verminderung der Reaktionswiderstände gerichtete Einfluß der Temperatursteigerung sich zeigt, legt ein Vergleich der besonders beträchtlichen Abnahme der Klemmenspannung, also wesentlich des Anodenpotentials, beim platinierten Platin mit der geringen Zunahme der Stromausbeute den Schluß nahe, daß hier die beiden Temperatureinflüsse sich in ihrer Wirkung überlagern, eine Möglichkeit, welche wohl stets bald mehr, bald weniger für die Beurteilung des Temperatureinflusses auf anodische Oxydationsvorgänge in Betracht zu ziehen sein wird.

ε) Der Einfluß der Stromdichte auf elektrolytische Oxydationen.

Bei anodischen Oxydationen, welche ohne Sauerstoffentwicklung verlaufen, bewirkt eine Erhöhung der Stromdichte eine Verminderung der Konzentration des Depolarisators unmittelbar an der Anode. Dadurch wird, da die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge ja von der Konzentration der an ihnen beteiligten Molekelarten abhängt, der Reaktionswiderstand gegen den Oxydationsvorgang gesteigert; es muß also, soll eine bestimmte Stromstärke aufrecht erhalten werden, das Anodenpotential sich erhöhen. Je näher dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Werte dieses schon bei niederer Stromdichte liegt, um so weniger darf man, wie es analog oben (S. 572) für die Reduktionserscheinungen

dargetan wurde, die Stromdichte steigern, ohne Gefahr einer Ausbeuteverminderung durch eintretende Sauerstoffentwicklung. Die Oxydation $^1/_1$-normaler Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure erfolgt bei $D_A = 0{,}0083$ Amp./qcm an glattem Platin mit theoretischer Ausbeute, bei der vierfachen Stromdichte aber mit weniger als 10 % Stromausbeute.

Wird aber ein anodischer Oxydationsvorgang stets von Sauerstoffentwicklung begleitet, so können auch die Wirkungen einer Stromdichtesteigerung nach zwei verschiedenen Richtungen liegen. Einerseits werden auch jetzt die eben beschriebenen Verarmungserscheinungen eintreten, obschon durch die vom aufsteigenden Sauerstoffgas bewirkte Flüssigkeitsbewegung nicht unerheblich vermindert; andererseits wird, da auch die Stromdichte, mit der die Sauerstoffentwicklung geschieht, zunimmt, die dadurch bewirkte Potentialsteigerung Oxydationsvorgänge fördern können. Letzterer Einfluß wird dort hervortreten, wo vermehrte Stromdichte in besonders starkem Maße das Anodenpotential der Sauerstoffentwicklung steigert, vor allem an glattem Platin bei niederer Temperatur. Unter diesen Umständen werden Anodenvorgänge, die ein besonders hohes Potential verlangen, wie die Persulfatbildung, durch gesteigerte Stromdichte begünstigt. Im allgemeinen werden sich am glatten Platin wieder die beiden einander entgegengesetzten Wirkungen der Stromdichtesteigerung überlagern und je nach Umständen die eine oder die andere überwiegen. Ist z. B. die zu oxydierende Lösung nur verdünnt, so ist die einer Stromdichtesteigerung entsprechende Verarmung des Oxydationsobjektes an der Anode verhältnismäßig hoch und darum für den Verlauf des Vorganges in erster Linie bestimmend; so verläuft die Perjodatbildung aus Kaliumjodat, der, wie wir oben sahen, gerade ein recht hohes Potential an glattem Platin günstig ist, in 2,5-n-alkalischer Lösung doch bei $D_A = 0{,}01$ Amp./qcm mit 44 %, bei $D_A = 0{,}05$ Amp./qcm aber nur mit 30 % Stromausbeute[1]), vermutlich deshalb, weil die Schwerlöslichkeit des Kaliumjodats nur die Anwendung geringer Konzentrationen des Oxydationsobjektes hier gestattet. Die Oxydation des Natriumformiats in alkalischer Lösung verläuft am glatten Platin bei 16° mit der gleichen Stromausbeute bei 0,03 und 0,003 Amp./qcm, während bei 75° diese Verminderung der Stromdichte auch bei der hohen Potentiallage eine Verbesserung der Stromausbeute von 92 auf 99 % hervorruft, weil jetzt das Anodenpotential des glatten Platins geringer ist als bei gewöhnlicher Temperatur und darum nicht mehr wie bei dieser den verarmenden Einfluß der Stromdichtesteigerung auszugleichen vermag.

An Anoden, welche, wie solche aus Eisen oder Nickel, durch Sauerstoffentwicklung nur geringe und von der Stromdichte wenig abhängige Potentialsteigerungen erfahren, wird dagegen unter allen Umständen der ungünstige Einfluß der Stromdichtesteigerung der vorwiegende sein. Die Oxydation einer 2-n-KOH, 1-n-HCO_2Na-Lösung verläuft z. B. bei 16° und $D_A = 0{,}03$ Amp./qcm mit 11 %, bei $D_A = 0{,}003$ Amp./qcm mit 24 % Stromausbeute, und bei 75° sind die entsprechenden Werte 33 und 76 %[2]).

ζ) *Der Einfluß im Elektrolyten vorhandener Fremdstoffe auf den Verlauf elektrolytischer Oxydationen.*

Die vielfach träge Wirkung des Elektrolytsauerstoffs, z. B. auf organische Verbindungen, kann sehr beschleunigt werden, wenn gewisse, leicht durch Elektrolyse regenerierbare Sauerstoffüberträger im Elektrolyten vorhanden sind. Als solche können Ionen dienen, welche unter Ladungs-

[1]) E. Mueller, Z. Elektroch. **10**, 57 (1904).
[2]) P. Staehelin, a. a. O., S. 50 und 51.

änderung anodisch oxydiert werden, da, wie wir sahen, solche Vorgänge gewöhnlich mit großer Geschwindigkeit verlaufen. Ein sehr wirksames, schnelle und glatte Oxydation mancher sonst nur träge oxydierbaren organischen Verbindungen herbeiführendes Mittel ist z. B. eine Lösung von Cerisulfat. Bei seiner oxydierenden Betätigung geht dieses Salz in Cerosulfat über. Da dieses mit großer Geschwindigkeit vom Strome wieder zu Cerisalz oxydiert wird, kann es in der Lösung, in welcher es oxydierend gewirkt hat, leicht vom Strome wieder hergestellt werden für neue oxydierende Betätigung. Eine begrenzte Menge des Cersalzes kann also elektrolytisch entwickelten Sauerstoff an unbegrenzte Mengen eines Reduktionsmittels übertragen, also dessen Oxydation bei der Elektrolyse katalytisch beschleunigen. Das Anodenpotential hierbei braucht nicht höher zu sein, als es für die Oxydation von Cero- zu Cerisalz erforderlich ist. In ähnlicher Weise können Manganosalze, Ferrocyanide u. a. wirken. Die Benutzung von Titansalzen, Vanadiumsalzen u. a. bei elektrolytischen Reduktionen (S. 588 u. 605) ist das Gegenstück zu diesen Erscheinungen.

Aehnlich dürfte auch die Wirkung sein, welche die Gegenwart von Kupferhydroxyd auf die Oxydation von Ammoniak ausübt[1]). Dieses wird unter solchen Umständen an Platin- und Eisenanoden mit fast theoretischer Ausbeute zu Nitrit oxydiert, während bei Abwesenheit des Kupferhydroxyds kein Nitrit, sondern in überwiegendem Maße Stickstoff als Oxydationsprodukt des Ammoniaks auftritt. Das durch anodischen Sauerstoff aus Kupferhydroxyd entstehende Kupfersuperoxyd (S. 335) ist hier vermutlich der Sauerstoffüberträger, der in diesem Falle auf der Anode abgeschieden wurde und somit in seiner Wirksamkeit den sonst aus den Elektroden entstehenden instabilen Oxyden oder dem oben erörterten Einfluß des Bleisuperoxyds entspräche. Auch hier ist die entsprechende rein chemische Wirkung beobachtet, da auch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kupferhydroxyd aus Ammoniak Nitrit bildet[2]).

In ähnlicher Weise vermag Cuprisalz, das schon in sehr kleiner Menge die durch Luftsauerstoff bewirkte Oxydation des Sulfits zu Sulfat zu beschleunigen vermag, das Potential bei der elektrolytischen Durchführung dieses Vorganges herabzusetzen: für $D_A = 2 \cdot 10^{-4}$ Amp./qcm von + 0,54 auf + 0,51 Volt[3]).

Ein sehr vielfach anwendbares Mittel zur Beschleunigung der Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs ist Platinschwarz. An platinierter Anode leicht verlaufende elektrolytische Oxydationen können daher auch als durch das Platinschwarz der Anode katalytisch beschleunigt aufgefaßt werden. Die bei Oxydationen und bei mannigfachen anderen chemischen Vorgängen hervortretende Fähigkeit des Platinmohrs, katalytisch zu wirken, wird nun durch gewisse Körper, wie Blausäure, Quecksilbercyanid usf. stark beeinträchtigt[4]). Die gleiche Wirkung haben solche Stoffe auch auf manche an platinierter Anode erfolgenden elektrolytischen Oxydationen: sie vermindern deren Geschwindigkeit und veranlassen, wenn die Stromstärke, also die Oxydationsgeschwindigkeit, konstant gehalten werden soll, ein Ansteigen des Anodenpotentials, welches einen höheren Sauerstoffdruck in der Elektrode ergibt und damit die alte Geschwindigkeit wiederherstellt. Eine ganz neutral gehaltene Lösung von Natriumthiosulfat[5])

---

[1]) W. Traube und A. Biltz, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 3130 (1904); **39**, 166 (1906); auch Silbersalze üben eine ähnliche Wirkung aus (G. Scagliarini und A. Cardi, Atti di R. Acc. d. Lincei **21**, 2, 726 [1912]).

[2]) O. Loew, Jour. f. prakt. Ch. **18**, 298 (1878).

[3]) C. J. Thatcher, Z. phys. Ch. **47**, 662 (1904).

[4]) G. Bredig und R. Mueller von Berneck, Z. phys. Ch. **31**, 324 (1899); G. Bredig und K. Ikeda, ebenda **37**, 1 (1901).

[5]) C. J. Thatcher, a. a. O., S. 693. Wieweit in diesem und ähnlichen Fällen (vgl. M. Le Blanc, Abhdlg. d. Bunsen-Ges. **3**, 33 ff.) die Wirkung des reaktionshemmenden Zusatzes nicht auf der Bildung von dünnen Diaphragmen, wie sie oben S. 804 (vgl. auch S. 415, Fußnote 2) erwähnt sind, beruhen könnte, ist eine noch offene Frage.

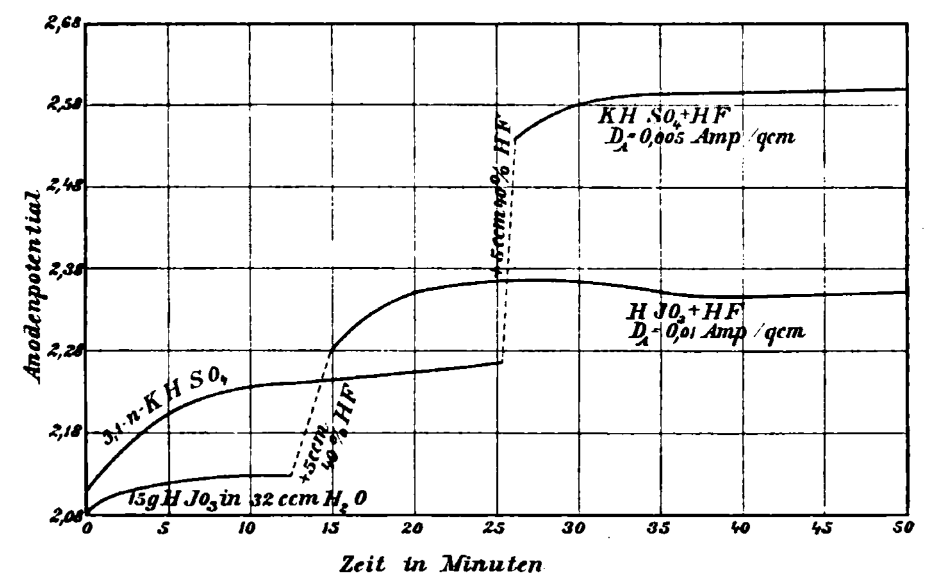
wird z. B. bei $D_A = 3 \cdot 10^{-4}$ Amp./qcm an platinierter Anode bei + 0,44 Volt glatt zu Tetrathionat oxydiert. Fügt man jetzt eine Spur Quecksilbercyanid hinzu, so steigt das Anodenpotential, bei welchem der Vorgang mit der gleichen Stromstärke weiter vonstatten geht, auf + 0,48 Volt. Daraus ergibt sich auch, daß der Oxydationsvorgang hier wirklich (vgl. S. 806) unter Mitwirkung des Sauerstoffs verläuft, also nach

$$2\,S_2O_3'' + O + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + 2\,OH'$$

und nicht, wie man auch vermuten könnte, unmittelbar nach

$$2\,S_2O_3'' + 2\oplus \rightarrow S_4O_6''.$$

Zu diesen lediglich katalytischen Wirkungen gewisser im Elektrolyten vorhandener, bei der Elektrolyse aber nicht verbrauchter Stoffe kommen noch



Figur 183.

andere sehr merkwürdige Erscheinungen von wesentlich anderer Natur. Bei Besprechung der anodischen Sauerstoffentwicklung lernten wir schon (S. 332) die merkwürdige und zurzeit noch ganz der näheren Deutung entbehrende Tatsache kennen, daß die Gegenwart gewisser Anionen, wie Cl', F', SO_4'', ClO_4' und anderer, das zur Sauerstoffentwicklung an glatten Platinanoden erforderliche Anodenpotential erheblich zu steigern vermag. Die Gegenwart solcher potentialsteigernden Stoffe wird daher solche anodischen Oxydationsvorgänge fördern, denen ein hohes Anodenpotential besonders günstig ist. So wird bei der Persulfatbildung die Stromausbeute durch kleine Mengen von Salzsäure verbessert[1]), welche zugleich das Anodenpotential steigern[2]). Die Oxydation von Jodat zu Perjodat, welche in neutraler Lösung an glatter Platinanode nicht eintritt, findet lebhaft statt, wenn neben Jodat etwas Chlorid, Chlorat oder Sulfat im Elektrolyten zugegen ist[3]). Die Elektrolyse essigsaurer Salze, welche an glattem Platin gewöhnlich im wesentlichen Aethan und Kohlensäure liefert, führt reichlich oder hauptsächlich zu Methylalkohol und Kohlenoxyd, wenn die Acetatlösung Per-

[1]) K. Elbs und O. Schoenherr, Z. Elektroch. 2, 250 (1895).
[2]) E. Mueller und A. Scheller, Z. anorg. Ch. 48, 112 (1905).
[3]) E. Mueller, Z. Elektroch. 7, 516 (1901); 10, 64 (1904).

chlorat, Sulfat oder Bikarbonat enthält[1]). Besonders stark wirksam sind Fluorionen; sie begünstigen die Oxydation des Chromsulfats zu Chromsäure oder des Mangansulfats zu Uebermangansäure[2]) und gestatten bei der Elektrolyse von Kaliumjodat die Stromausbeute an Perjodat von 0 auf etwa 30 %[3]), bei der des Kaliumsulfats die an Persulfat von 50 auf etwa 80 % zu steigern[4]). Die sehr bedeutenden Erhöhungen des Anodenpotentials, welche in den letzterwähnten Fällen die Fluorionen veranlassen, werden durch Figur 183 veranschaulicht. Zu dieser Gruppe interessanter Erscheinungen fehlt bei den elektrolytischen Reduktionen bisher das Gegenstück.

η) Die Frage der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren.

Eine für die eben erörterten Erscheinungen vielleicht nicht belanglose Frage und zugleich eine solche von allgemeiner Bedeutung ist die, ob und unter welchen Umständen die Anionen von Sauerstoffsäuren anodisch entladen werden. Den Weg, auf welchem die elektrolytische Sauerstoffentwicklung z. B. aus einer Lösung von $NaClO_4$ vor sich geht, kann man (vgl. S. 343) zwiefach annehmen: entweder es werden die Anionen des Wassers entladen und hinterlassen dabei den an sie gebundenen Wasserstoff in Gestalt von Wasserstoffionen im Elektrolyten, welcher dann mit den Anionen des Salzes zu dessen freier Säure ins Gleichgewicht tritt:

$$2H^{\cdot} + 2OH' + 2\oplus \rightarrow 2H^{\cdot} + O + H_2O$$
$$2H^{\cdot} + 2ClO_4' \rightleftarrows 2HClO_4,$$

oder es werden die Anionen des Elektrolyten auf der Elektrode entladen, zersetzen aber alsbald, da sie im freien Zustand in etwas höherer Konzentration nicht länger als Augenblicke existieren können, das Wasser, entwickeln dabei freien Sauerstoff und geben in der Lösung die zu ihnen gehörige Säure:

$$2ClO_4' + 2\oplus \rightarrow 2ClO_4$$
$$2ClO_4 + H_2O \rightarrow O + 2HClO_4$$
$$2HClO_4 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2ClO_4'.$$

Beide Möglichkeiten führen zu dem gleichen Endergebnis; es ist ohne weiteres zwischen ihnen nicht zu entscheiden.

W. Nernst und L. Glaser[5]) und später E. Bose[6]) haben versucht, auf folgendem Wege hier zu klarerem Einblick zu gelangen: Polarisiert man eine glatte Platinspitze z. B. in $^1/_1$-normaler Schwefelsäure immer stärker anodisch, so beginnt, wie wir wissen, bei dem Anodenpotential + 1,68 Volt das Auftreten gasförmigen Sauerstoffs. Der dadurch hervorgerufene Anstieg der unter + 1,68 Volt sehr geringen Stromstärke ist nur unbedeutend; diese steigt auch oberhalb von + 1,68 Volt nur langsam an, wenn auch stärker als vorher. Erst bei einem Anodenpotential von etwa + 1,9 Volt beginnt sie lebhafter zuzunehmen, und zeigt, zumal in konzentrierterer Lösung, bei + 2,6 Volt noch einmal eine Beschleunigung der Zunahme. Stellt man diese Beobachtungen durch eine Stromstärke-Anodenpotential-Kurve dar, für welche die Stromstärken Ordinaten sind, so biegt diese Kurve bei + 1,68 Volt mit einem schwachen, bei + 1,9 Volt mit einem viel schärferen und bei + 2,6 Volt noch einmal mit einem schwächeren „Knick"

---

1) H. Hofer und M. Moest, Lieb. Ann. **323**, 284 (1902).
2) F. W. Skirrow, Z. anorg. Ch. **33**, 25 (1903).
3) E. Mueller, Z. Elektroch. **10**, 753 (1904).
4) Ebenda, S. 776.
5) Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 1547 (1897); Z. Elektroch. **4**, 373, 424 (1897).
6) Z. Elektroch. **5**, 169 (1898).

nach aufwärts. NERNST und GLASER deuteten die Erscheinung folgendermaßen: bei + 1,68 Volt werden die OH' des Wassers entladen. Da sie aber in der sauren Lösung in nur sehr kleiner Menge zugegen sind, kann die Stärke des auf ihrer Entladung beruhenden Stromes nur eine sehr geringe sein. Dieser kann erst an Stärke erheblich gewinnen, wenn das Anodenpotential auch die Entladung der außerordentlich viel reichlicher vorhandenen Anionen der Schwefelsäure gestattet. Diese sind SO_4'' und HSO_4', von denen die letzteren namentlich in konzentrierterer Schwefelsäure anzunehmen sind. Es entspricht daher der raschere Anstieg der Stromstärke bei + 1,9 Volt der Entladung von SO_4'' und derjenige bei + 2,6 Volt der Entladung von HSO_4' in $^1/_1$-n-H_2SO_4. BOSE stellte dann später fest, daß auch bei zahlreichen anderen Säuren an einer als Anode dienenden Platinspitze die Stromstärke erst bei erheblich oberhalb von + 1,68 Volt liegenden Anodenpotentialen lebhafter anzusteigen beginnt, und die Strom-Anodenpotential-Kurve von da ab so oft steiler nach oben biegt, als die betreffende Säure Anionen zu geben vermag.

Später haben aber R. LUTHER und F. T. BRISLEE[1]) dargetan, daß der Verlauf dieser Kurve in hohem Grade vom Anodenmaterial abhängt, so daß man die an Platinanoden beobachteten mehrfachen Knicke wohl auch auf die durch die Sauerstoffentwicklung bedingten Veränderungen der Elektrode zurückführen darf, das Verfahren des Aufsuchens von Knickpunkten in der Stromstärke-Anodenpotential-Kurve also nicht gestattet, über die Möglichkeit der Entladung von Anionen von Sauerstoffsäuren einwandsfrei zu entscheiden. Andere Wege zur experimentellen Klärung dieser Frage sind bisher noch ohne Ergebnis geblieben.

Immerhin liegen keine Gründe vor, die Möglichkeit der Entladung der Anionen von Sauerstoffsäuren zu leugnen. Im Gegenteil, es sind, wie wir weiter unten noch sehen werden, mancherlei anodische Erscheinungen bekannt, welche am einfachsten durch die Annahme solcher Entladung und der weiteren Zersetzung der abgeschiedenen Ionen ihre Deutung finden.

Man ist daher allgemein geneigt, auch ohne strenge experimentelle Beweise, sich der von NERNST und GLASER gegebenen Vorstellungsweise zu bedienen, daß aus einer sauren Anodenlösung eines Sauerstoffsalzes nur bei sehr kleiner Stromdichte die Sauerstoffentwicklung auf einer Entladung der hier nur in äußerst geringer Konzentration vorhandenen OH' des Wassers beruht, während bei höherer Stromdichte neben dieser Entladung diejenige der Anionen des Salzes einhergeht. Damit nimmt man an der Anode Vorgänge an, welche ganz analog sind den für die Elektrolyse von Alkalisalzen an der Kathode nachgewiesenen, schon oben (S. 359, 369 u. f.) erörterten Erscheinungen. Auch hier zeigte sich, daß die Entladung der in der alkalischen Kathodenlösung in winziger Konzentration vorhandenen $H^{\cdot}$ des Wassers nur bei sehr kleiner Stromdichte dem Strombedürfnis zu genügen vermag, und daß bei höherer Stromdichte stets neben den $H^{\cdot}$ auch die Alkalimetallionen zur Entladung gelangen. Die dabei auf der Kathode entstehenden Alkalimetallegierungen sind gegenüber dem Wasser ähnlich unbeständige (zur freiwilligen Wasserstoffentwicklung geneigte) Systeme, wie Anoden, auf welchen Anionen von Sauerstoffsäuren anodisch entladen wären (zur freiwilligen Sauerstoffentwicklung neigende Systeme). Das Auftreten der ersteren Systeme beruht, wie oben erörtert, darauf, daß die Ionen des Wassers zwar sehr schnell, aber nicht unendlich schnell nachgebildet werden, und die Ueberspannung des Wasserstoffs Kathodenpotentiale zu erreichen erlaubt, bei denen sie in merklicher Konzentration bestehen können. Das erstere Moment wird auch an der Anode, wenn es hier an OH' fehlt, das Auftreten unbeständiger Systeme bei hoher Stromdichte veranlassen, zumal auch hier die hohe Polarisation der Sauerstoff-

[1]) Z. phys. Ch. **45**, 232 (1903); vgl. auch J. B. WESTHAVER, Z. physik. Ch. **51**, 65 (1905).

entwicklung die Entstehung solcher Systeme begünstigt. Aus saurer Lösung von Sauerstoffsalzen erfolgt dann die anodische Sauerstoffentwicklung wesentlich durch die wasserzersetzende Wirksamkeit der primär auf der Anode abgeschiedenen Anionen dieser Salze.

In stärker saurer Alkalisalzlösung ist man auch bei höherer Stromdichte berechtigt, an der Kathode nur die Entladung von $H^{\cdot}$ anzunehmen. Analog wird man sich vorstellen, daß in stärker alkalischen Lösungen von Sauerstoffsalzen an der Anode nur OH'-Entladung eintritt. Darin liegt, wie auch in der Vorstellung, daß diese Anionen in saurer Lösung bei kleinster Stromdichte vor den Anionen der Salze entladen werden können, die Voraussetzung, daß in äquivalenter Konzentration von allen sauerstoffhaltigen Anionen die OH' am leichtesten entladbar sind. Gegen diese Annahme spricht bisher keine Erscheinung.

Für die Vereinfachung der theoretischen Vorstellungen empfiehlt es sich, überall da, wo nicht besondere Gründe die Berücksichtigung der Entladung von sauerstoffhaltigen Anionen zweckmäßig erscheinen lassen, von einer eingehenden Vorstellung über den Mechanismus der Entstehung der Sauerstoffbeladung der Anode abzusehen und sich auf die Vorstellung zu beschränken, daß man in einer Elektrode, welche in einem anodische Sauerstoffentwicklung erlaubenden Elektrolyten anodisch polarisiert wird, lediglich einen Träger von Sauerstoff erblickt, dessen chemische Wirksamkeit durch die Natur des Anodenmaterials und die Art, wie es den Sauerstoff aufnimmt, und ferner durch das Potential gegeben ist, das jenes dem Sauerstoff in der Elektrode zu erreichen erlaubt.

2. Anwendungen der elektrolytischen Oxydation.

a) Isomere Umwandlung von Ionen an der Anode.

Die Möglichkeit, an der Anode die positiven Ladungen von Kationen zu steigern bzw. die negativen Ladungen von Anionen zu vermindern und durch solche Oxydationsvorgänge isomere Umwandlungen von Ionen herbeizuführen, wird mannigfach benutzt. Wir sahen oben, daß diese Vorgänge im allgemeinen zwar nicht ganz ohne Reaktionswiderstand, aber doch mit großer Geschwindigkeit verlaufen; sofern die Gleichgewichtspotentiale des Elektrolyten nicht positiver sind als die zum Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung erforderlichen Anodenpotentiale, lassen sie sich alle mit theoretischer Stromausbeute fortführen, bis die an der Anode eingetretene Verarmung an oxydierbaren Ionen so groß geworden ist, daß sie der Stromstärke nicht mehr genügen. Bei nicht zu hoher Stromdichte und guter Bewegung des Elektrolyten tritt dieser Punkt, wie gewöhnlich bei schnell verlaufenden Elektrodenvorgängen, erst bei starker Erschöpfung des zu oxydierenden Ions im Elektrolyten ein. Seine letzten Anteile werden unter immer größeren, durch Sauerstoffentwicklung veranlaßten Stromverlusten oxydiert; die vollständige Oxydation einer bestimmten Ionenmenge verläuft also mit einer der theoretischen um so näher kommenden Gesamtstromausbeute, je höher die Anfangskonzentration ist, mit welcher sie zur Elektrolyse gelangt, und je mehr man gegen deren Beendigung die Stromdichte erniedrigt. Diese Oxydationen werden sehr oft in einem mit Diaphragma umschlossenen Anodenraum ausgeführt. Da die bewegende Wirkung der Sauerstoffentwicklung hier wegfällt, muß für besondere Rührvorrichtungen gesorgt werden.

α) *Oxydation von Kationen.*

Die elektrolytische Oxydation von Kationen im Sinne des Schemas

$$M^{m\oplus} + n\oplus \rightarrow M^{(m+n)\oplus}$$

verläuft an unangreifbaren Anoden meist vollständig. Es können so die Ionen $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Mn^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bzw. $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$ zu $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ oder $Sn^{\cdot\cdot}$ zu $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

bzw. $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ usf. umgewandelt werden. Auch $Cu^{\cdot}$ oder $Au^{\cdot}$, welche ja bei der elektrolytischen Reduktion, dank der gleichzeitigen Abscheidung der betreffenden Metalle, nur bis zum Eintritt eines Gleichgewichtes aus $Cu^{\cdot\cdot}$ bzw. $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ erhalten werden können, werden an einer unlöslichen Anode so weit oxydiert, als es die Fähigkeit der gedachten Gleichgewichte, sich in dem gerade vorliegenden Elektrolyten wiederherzustellen, erlaubt.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Salzen der höheren Oxydationsstufe muß ebenso wie bei der rein chemischen Durchführung solcher Vorgänge dafür gesorgt werden, daß das an Ladungen bereicherte Kation auch die seinem Wertigkeitszuwachs entsprechende Anzahl von Anionen an der Anode findet. Spielt sich an der Anode z. B. der Vorgang ab:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH',$$

so werden die dabei auftretenden OH' die bei der anodischen Entstehung von 1 O im Elektrolyten verbliebenen 2 $H^{\cdot}$ neutralisieren. Das gegenüber einem $Fe^{\cdot\cdot}$ vorhandene SO_4'' aber genügt einem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht; es müßte daher, wenn kein weiteres SO_4'' vorhanden wäre oder hinzukäme, basisches Ferrisulfat entstehen. Um dies zu verhindern, fügt man der Anodenlösung hier freie Schwefelsäure hinzu und beschickt auch den Kathodenraum mit freier Säure. Anfangs- und Endzustand der im Anodenraum sich abspielenden Vorgänge sind dann die durch die Gleichung:

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

zum Ausdruck gebrachten. Es verschwindet also für jedes verbrauchte Aequivalent Sauerstoff bei Oxydation von Kationen in Sulfatlösung 1 Aequivalent freie Schwefelsäure im Anodenraum. Auf 1 Aequivalent an der Anode freigemachten Sauerstoffs bleibt aber 1 $H^{\cdot}$ im Elektrolyten. Zugleich wandern, wenn wir die Ueberführungszahl der $H^{\cdot}$ zu 0,8 annehmen, 0,8 $H^{\cdot}$ aus und 0,2 Aequivalent SO_4'' ein; es kommen also hierdurch 0,2 Aequivalente H_2SO_4 der Anodenlösung zu, wenn 1 Aequivalent in ihr verschwindet. Während bei Ausbleiben von Oxydationen die freie Säure im Anodenraum sich konzentriert, vermindert sie in unserem Falle hier ihre Konzentration. Die Erscheinungen im Kathodenraum werden natürlich durch die Oxydationen in keiner Weise berührt; hier findet stets eine Verminderung der Konzentration der freien Säure statt (vgl. S. 89).

Im Anodenraum sorgt man, um den Verbrauch an Säure zu decken, stets für einen Ueberschuß an dieser. Das hat aber noch einen weiteren Zweck: es besteht die Regel (vgl. S. 214 u. f.), daß hochwertige Ionen in wässeriger Lösung dahin streben, sich ganz oder teilweise der starken Anhäufung von Ladungen zu entledigen; ein hierzu sich bietendes Mittel ist die Wechselwirkung mit den Ionen des Wassers. Der eine Weg, auf welchem dies bei hoch geladenen Kationen geschieht, besteht darin, daß diese mit OH' des Wassers zu schwer löslichen Hydroxyden zusammentreten; z. B.

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,SO_4'' + 4\,OH' + 4\,H^{\cdot} \rightleftarrows Pb(OH)_4 + 2\,SO_4'' + 4\,H^{\cdot}$$
$$2\,Tl^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 6\,OH' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2 \cdot Tl(OH)_3 + 3\,SO_4'' + 6\,H^{\cdot}.$$

Diese hydrolytische Wirkung führt zu einem Gleichgewicht; ein immer größerer Ueberschuß an vorhandener freier Säure verhindert immer vollständiger das Ausfallen von Hydroxyd und hält das anodisch entstandene Salz des hochwertigen Kations in Lösung. So findet der Vorgang der anodischen Bildung von Bleisuperoxyd, welcher ja zur elektroanalytischen Bleibestimmung benutzt wird (S. 481), nur in mäßig saurer Lösung vollständig statt, während in zu stark saurer Lösung beträchtliche Mengen von Plumbisalz in Lösung bleiben und an der Kathode zu Plumbosalz wieder reduziert werden. Dies geschieht namentlich bei Gegenwart größerer Mengen der starken Salpetersäure. Daß dagegen in

20prozentiger Schwefelsäure von dem an der Anode aus Bleisulfat entstehenden Plumbisulfat nur sehr kleine Mengen der Hydrolyse zu Bleisuperoxyd entgehen, lehrten schon die früheren Betrachtungen über die Vorgänge im Bleisammler (S. 244). Soll ferner z. B. in einer Lösung von Thallosulfat an der Anode Thallisulfat hergestellt werden, so bedarf es der Gegenwart eines Ueberschusses an freier Schwefelsäure, da sonst Thalliumsesquioxyd an der Anode sich niederschlägt.

Ein z w e i t e r Weg, auf welchem hoch geladene Kationen mit OH' des Wassers in Wechselwirkung treten können, besteht darin, daß ein Teil der Ladung der Kationen OH' zu freiem Sauerstoff entlädt; dieser Fall tritt ein bei den Salzen des dreiwertigen Kobalts:

$$Co^{\cdot\cdot\cdot} + OH' \rightarrow Co^{\cdot\cdot} + OH; \quad 2\,OH \rightarrow O + H_2O.$$

Durch diesen Vorgang verschwindet ein gewisser Anteil der vom Strome gelieferten $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ immer wieder. Seine Geschwindigkeit ist gegeben durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k c_{Co^{\cdot\cdot\cdot}} \cdot c_{OH'},$$

sie wird also durch Abnahme der OH', bzw. durch Zunahme der freien Säure vermindert; ein Ueberschuß an solcher steigert daher auch hier die durch Elektrolyse unter gegebenen Umständen zu erreichende Konzentration an Kobaltisulfat.

Anwendungen finden diese Oxydationen von Kationen, wie eben erwähnt, in der Abscheidung von B l e i s u p e r o x y d bei der Ladung des Bleisammlers oder zur elektroanalytischen Bleibestimmung.

Aehnlich wie Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen, entsteht in Manganosalzlösungen an der Anode M a n g a n s u p e r o x y d bzw. ein Gemenge von ihnen mit Mangansesquioxyd. Wird jedoch durch hohe Säurekonzentration und zugleich durch Komplexbildung der höherwertigen Manganionen ihrer Neigung zur Hydrolyse entgegengearbeitet, so kann man durch anodische Oxydation auch Verbindungen von Mn^{III} oder Mn^{IV} in Lösung erhalten. So wird eine Lösung von Mangansulfat in 55prozentiger Schwefelsäure, die man zweckmäßig auf 60° erwärmt, an Platin-, weniger gut auch an Bleisuperoxydanoden, bis zum Sulfat von Mn^{IV} oxydiert. Unterbricht man die Elektrolyse einer Lösung, die 15 g $MnSO_4$, 4 H_2O in 200 ccm 55prozentiger tiger Schwefelsäure enthält, wenn der Oxydationsgrad der jetzt violetten Schwefelsäure enthält, wenn der Oxydationsgrad der jetzt violetten Lösung Mn^{III} entspricht, so scheiden sich in der Kälte aus ihr dunkelrote Kristalle von $H_2Mn_2(SO_4)_4$, 8 H_2O ab, während auf der bis zu Mn^{IV} oxydierten tiefbraunen Lösung von 40 g $MnSO_4$, 4 H_2O in 300 ccm der genannten Schwefelsäure schwarzes, festes Sulfat des Mn^{IV} kristallisiert [1]). Jedenfalls liegt auch das Sulfat dieser Wertigkeitsstufe in Gestalt einer komplexen Verbindung im Elektrolyten vor. Anderseits wird eine Lösung von Manganoperchlorat in 62prozentiger Lösung von Ueberchlorsäure zwar auch bis zu Mn^{IV} anodisch oxydiert; bei der geringen Neigung der Ueberchlorsäure zur Komplexbildung tritt aber trotz der starken Acidität der Anodenlösung vollständige Hydrolyse ein [2]). In verdünnter saurer Lösung aber können Manganonitrat oder -sulfat bis zur Uebermangansäure an Platinanoden oxydiert werden [3]); bei Gegenwart von Flußsäure aber geht Mangansulfat nur in Manganisalz über, da die starke Neigung der F' zur Komplexbildung mit dreiwertigen Metallionen die $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ wegfängt und vor weiterer Oxydation schützt [4]).

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 163 813 (1903). Vgl. auch M. Sem, Dissert. Darmstadt 1914.
[2]) F. Weckbach, Dissert. München, Techn. Hochschule 1910.
[3]) K. Elbs, Z. Elektroch. 7, 260 (1900).
[4]) E. Mueller und P. Koppe, Z. anorg. Ch. 68, 160 (1910).

Die elektrolytische Oxydierbarkeit der Manganosalze zu höheren Verbindungsstufen des Mangans bzw. zum Mangansuperoxyd kann benutzt werden, um Oxydationsvorgänge zu beschleunigen[1]), welche ohne Katalysatoren nur langsam und unvollkommen verlaufen würden. So wird z. B. eine Lösung von schwefliger Säure bei Gegenwart von Mangansalzen bei 0,0175 Amp./qcm an Bleianoden mit theoretischer Stromausbeute zu Schwefelsäure oxydiert, während ohne Mangansalze unter sonst gleichen Umständen die Ausbeute schlechter ist. Aehnlich wird Toluol durch eine immer wieder elektrolytisch regenerierte schwefelsaure Manganisalzlösung mit guter Ausbeute glatt zu Benzaldehyd oxydiert[2]) $C_6H_5 \cdot CH_3 + 2\,O \rightarrow C_6H_5 \cdot CHO + H_2O$, was ohne diese Salze durch unmittelbare Einwirkung des Elektrolytsauerstoffs nur schlecht gelingt[3]). Hierbei wird so verfahren, daß man das aus heißer, saurer $MnSO_4$-Lösung durch überschüssiges $(NH_4)_2SO_4$ fällbare gelbe $2\,MnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ in 62prozentiger Schwefelsäure zwischen Bleielektroden zu $Mn_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$ oxydiert, das sich großenteils in feiner Verteilung abscheidet. Es wird nun im geschlossenen Gefäß mit Toluol auf 50° erhitzt; dieses geht dabei in Benzaldehyd über, nach dessen Abblasen das wieder gelb gewordene Mangansalz zur Elektrolyse zurückkehrt. Auch die Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden ist in solcher Weise durchführbar: von Methylalkohol zu Formaldehyd, von Menthol zu Menthon.

Eine sehr eigenartige Gruppe von superoxydartigen Körpern, deren chemische Natur noch der Aufklärung bedarf, entsteht bei der Elektrolyse von Silbersalzlösungen an Platinanoden. Während Silber in alkalischer Lösung bei anodischer Polarisierung glatt in Silberoxyd übergeht, das dann zum Superoxyd AgO, aber nicht darüber hinaus oxydiert wird[4]), scheiden Silbersalzlösungen bei + 1,53 bis 1,57 Volt anodischer Polarisierung an unlöslichen Anoden, also bei Gegenwart von Säure, das Oxyd Ag_2O_3 ab[5]), dessen Gleichgewichtspotential 1,57 Volt positiver liegt als das der Wasserstoffelektrode gegenüber der gleichen $H^{\cdot}$-Konzentration. Das Oxyd ist dabei aber nicht in reiner Form zu gewinnen: es scheiden sich an der Anode, zumal an ihren Rändern, schwarze Kristalle ab, welche neben Ag_2O_3, bzw. neben diesem und AgO, stets gewisse Anteile des im Elektrolyten vorhandenen Silbersalzes enthalten und diese ohne Zerstörung der ganzen Substanz nicht abgeben. So entspricht die Zusammensetzung des aus starker Silbernitratlösung an der Anode vom Strome abgeschiedenen, schon 1804 von Ritter beobachteten Niederschlages der Formel Ag_7NO_{11}[6]); vermutlich stellt er die Verbindung $2\,Ag_3O_4$, $AgNO_3$ vor. Aus Silberchlorat entstehen Kristalle $3\,Ag_2O_3$, $AgClO_3$, welche bei längerem Waschen in $2\,Ag_3O_4$, $AgClO_3$ übergehen[7]). Auch aus den Lösungen von Silberfluorid, -sulfat oder -acetat wurden analoge Stoffe erhalten. Diese Körper sind kräftige Oxydationsmittel, geben beim Erwärmen über 100° leicht Sauerstoff ab, der Körper Ag_7NO_{11} dabei z. B. 5 O unter Hinterlassung von $3\,Ag_2O$ und 1 $AgNO_3$, und erleiden ähnliche Zersetzung unter dem Einfluß des Wassers, zumal in der Wärme.

Sehr glatt und vollständig kann die Oxydation des farblosen Cerosulfats $Ce_2(SO_4)_3$ zum gelben Cerisulfat $Ce(SO_4)_2$ an Platin- oder Bleisuperoxydanoden, z. B. mit $D_A = 0{,}006$ Amp./qcm bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei 50 bis 60° vollzogen werden[8]). Das durch ein hohes Oxydationspotential aus-

[1]) C. F. Boehringer & Soehne, D. R. P. 117219 (1899).
[2]) W. Lang, D. R. P. 166357, 189178 (1902).
[3]) A. Merzbach und J. F. Smith, Z. Elektroch. 7, 455 (1901); K. Puls, Chem. Ztg. 25, 263 (1901).
[4]) R. Luther und F. Pokorny, Z. Ch. 57, 290 (1908).
[5]) Margrete Bose, Z. anorg. Ch. 44, 259 (1905).
[6]) E. Mulder und J. Heringa, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 1 (1895); O. Sulc, Z. anorg. Ch. 12, 89, 180; 24, 305; S. Tanatar, ebenda 28, 321 (1901).
[7]) G. Coffetti, Atti di R. Ist. Veneto 62, 2, 765 (1903).
[8]) H. Brehm, Versuche aus dem Dresdener Laboratorium 1910.

gezeichnete Cerisulfat (vgl. S. 217) hat sich auch als Oxydationsmittel organischer Verbindungen brauchbar gezeigt. Da bei der Aufarbeitung des Monazitsandes auf die für die Glühstrümpfe gebrauchten Thoriumsalze große Mengen von Cersalzen abfallen, könnte man diese Eigenschaften des Cerisulfats ohne große Kosten auch technisch verwerten[1]). Man kann mit ihm z. B. die Oxydation des Anthrazens zum Anthrachinon

```
      CH  CH  CH                       HC  CO  CH
 HC /\ C /\ C /\ CH              HC /\ C /\ C /\ CH
   |  |    |    |    + 3 O =       |  |    |    |    + H2O
 HC \/ C \/ C \/ CH              HC \/ C \/ C \/ CH
      CH  CH  CH                       CH  CO  CH
```

in der Weise durchführen, daß man das Anthrazen in 20prozentige Schwefelsäure, welche 2 % Cerisulfat enthält, unter lefhaftem Umrühren einträgt. Als Anode dient ein verbleites Gefäß, in welches, ohne daß ein Diaphragma nötig ist, die Kathode taucht. Den Prozeß führt man aus bei $D_A = 0{,}05$ Amp./qcm und bei 70 bis 90°, zuletzt 100° und 2,8 bis 3,5 Volt. Das Cerisulfat oxydiert das Anthrazen, zumal anfangs, mit großer Schnelligkeit, und ebenso wird das entstehende Cerosulfat vom Strome in das Cerisulfat zurückverwandelt, so daß der Elektrolyt, während die Hauptmenge des Anthrazens oxydiert wird, gar nicht die gelbe Farbe des Cerisulfats zeigt. Deshalb braucht auch hier, solange noch Anthrazen genügend vorhanden ist, eine kathodische Reduktion des Cerisulfats nicht befürchtet zu werden. In der gleichen Weise kann Naphthalin zu Naphthachinon, Phenanthren zum Phenanthrenchinon oxydiert werden. Das Cerisulfat spielt bei diesen Oxydationen wieder die Rolle eines Katalysators. Ohne dieses wird an einer Platinanode Anthrazen, auch wenn es z. B. in Aceton bei Gegenwart von Schwefelsäure gelöst ist, nur unvollkommen und unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung, also bei viel höherem Anodenpotential, oxydiert[2]), als wenn das bei niederem Potential entstehende Cerisulfat den Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit an das Anthrazen überträgt. Die Oxydation verläuft freilich gegen ihr Ende nur langsam, da das Anthrachinon das verbleibende Anthrazen umkleidet; sie führt daher nur mit beschränkter Stromausbeute zu der gleichen Materialausbeute wie die übliche rein chemische Oxydation des Anthrazens durch Chromsäure[3]). Vielleicht ist dies der Grund, daß das Verfahren keine technische Bedeutung erlangt hat.

Cerisulfat zersetzt trotz seines hohen Oxydationspotentials in saurer Lösung das Wasser nur äußerst langsam unter Sauerstoffentwicklung; etwas schneller verläuft dieser Vorgang nur bei Gegenwart von Cerosulfat. Deshalb kann letzteres Salz anodisch ganz vollständig zu Cerisulfat oxydiert werden. In sehr starker Weise spielt aber die freiwillige Sauerstoffabgabe der höheren Oxydationsstufe eine Rolle bei der Ueberführung der roten Kobaltosalze in die grünen Kobaltisalze, deren Oxydationspotential noch um etwa 0,3 Volt positiver liegt als das der Cerisalze (S. 217). Die große Zersetzlichkeit der einfachen Kobaltisalze macht andererseits gerade für sie die elektrolytische Darstellung besonders vorteilhaft, weil ja bei dieser die Oxydationsprodukte ohne gleichzeitige Entstehung reduzierter Stoffe aus den angewandten Oxydationsmitteln sich bilden, also von solchen auch nicht getrennt zu werden brauchen.

Das Kobaltiion vermag, wie wir sahen, unter Sauerstoffentwicklung das Wasser zu zersetzen, und das Oxydationspotential einer verdünnten Kobalti-Kobaltosulfatlösung liegt ein wenig über dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung aus saurer

---

1) Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Bruening, D. R. P. 152063 (1902) nach M. Moest.
2) A. Fontana und F. M. Perkin, Chem. Z. 1904, 2, 708.
3) H. Brehm, a. a. O.

Lösung am glatten Platin erforderlichen Potential. Deshalb kann z. B. die elektrolytische Oxydation des Kobaltosulfats nicht ohne Sauerstoffentwicklung vor sich gehen. Diese erfolgt hier teils aus dem ganzen Elektrolyten, also sekundär, teils primär an der Anode. Steigt in der Lösung die Konzentration der Kobaltiionen, so muß die sekundäre Sauerstoffentwicklung zunehmen. Daß zugleich auch die an der Anode vor sich gehende Sauerstoffentwicklung an Umfang wächst, ist wahrscheinlich, da das Platin der Anode die wasserzersetzende Wirkung des Kobaltisulfats katalytisch beschleunigt, und gerade an der Anode dieses Salz in verhältnismäßig hoher Konzentration vorliegt.

Während der Entstehung des Kobaltisulfats vermindert sich also die zur Erhöhung der Kobaltisalzkonzentration verwertete Stromarbeit dauernd, bis schließlich die Stromausbeute an Kobaltisulfat auf den Wert Null herabgeht. Unterbricht man den Strom, so verschwindet allmählich alles im Elektrolyten von ihm erzeugte Kobaltisulfat unter Sauerstoffentwicklung von selbst wieder. Der vom Strom an der Anode in einer Kobaltosulfatlösung hervorgerufene Zustand ist also ein Zwangszustand, welcher nur dadurch eintreten kann, daß er mit größerer Geschwindigkeit gebildet werden als sich selbst zerstören kann.

Alle Einflüsse, welche die Geschwindigkeit der vom Kobaltisulfat ausgeübten wasserzersetzenden Wirkung vermindern, erhöhen die an diesem Salze erreichbare Konzentration, d. h. diejenige, bei welcher Gleichheit von dessen Nachbildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit eintritt. Für die Herstellung einer an Kobaltisufat reichen Lösung ist daher Anwendung niederer Temperatur und tunlichst hoher Säurekonzentration besonders wichtig. Dadurch ist die Benutzung sehr starker Kobaltosulfatlösungen ausgeschlossen, da die Löslichkeit der Schwermetallsulfate durch Gegenwart von Schwefelsäure stark vermindert wird. Da die Herstellung der Kobaltisalze in Lösung immer nur bis zu einem gewissen Grenzwerte der Konzentration der $Co^{\cdots}$ führt, wäre es auch gar nicht zweckmäßig, eine sehr konzentrierte Kobaltolösung zu ihrer Herstellung zu verwenden, weil deren Ueberführung in Kobaltisalz dann eine verhältnismäßig sehr unvollkommene wäre.

Die nachträgliche Abscheidung fester Salze aus den bis zum Höchstgehalt an Kobaltisulfat elektrolysierten Kobaltosulfatlösungen ist wegen ihrer Zersetzlichkeit untunlich. Festes Kobaltisulfat kann man bei der Elektrolyse nur dadurch erhalten, daß dieses Salz in starker Schwefelsäure schwer löslich ist und aus ihr zu kristallisieren beginnt, ehe es in der Lösung solche Konzentration erreicht, daß die Stromausbeute auf Null herabgeht. Einfache Kobaltisalze, bei denen gleiches nicht eintritt, sind in fester Form nicht abzuscheiden. Die Herstellung festen Kobaltisulfates[1]) gelingt sehr einfach, wenn man 8-*n*-Schwefelsäure als Lösungsmittel für Kobaltosulfat benutzt, damit bei 25° sättigt und solche Lösung unter allmählicher Abkühlung und dann dauernd bei 0° mit etwa 0,04 Amp./qcm an einer Platinanode elektrolysiert, bis sie zu einem Brei grüner Kristallblättchen von $Co_2(SO_4)_3$, 18 H_2O gesteht[2]).

Das mit einem Reinheitsgrad von etwa 90% zu erhaltende rohe Salz kann, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Darstellung reiner Alaune des Kobalts benutzt werden.

Sehr viel beständiger als in Lösungen der einfachen Salze ist dreiwertiges Kobalt in denen seiner komplexen Salze, wie in K_3CoCy_6 oder $K_3Co(C_2O_4)_3$; die in diesen vorhandene sehr kleine $Co^{\cdots}$-Konzentration veranlaßt, daß diese Salze nicht mehr mit merklicher Geschwindigkeit Wasser zersetzen. Sie sind daher mit keiner oder nur geringer anodischer Sauerstoffentwicklung elektrolytisch darstellbar, und ihre Lösungen können ohne Zersetzung eingedampft werden. Namentlich für die Darstellung der Kobaltioxalate[3]) ist die Elektrolyse mit Vorteil

---

[1]) H. Marschall, Journ. Chem. Soc. **60**, 760 (1891).
[2]) E. Oberer, Dissert. Zürich 1903.
[3]) F. Kehrmann und M. Pickersgill, Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 2324 (1891).

benutzt worden. Man oxydiert starke Lösungen von Kaliumoxalat, welche mit Kobaltooxalat gesättigt sind, mit etwa 0,05 Amp./qcm an einer Platinanode und in einer Tonzelle. Dabei wird neben den $Co^{\cdot\cdot}$ auch ein Teil der oxalsauren Salze oxydiert; es scheidet sich daher der von diesen in Lösung gehaltene Anteil des Kobaltooxalats aus, während ein anderer Teil desselben in Kobaltioxalat übergeht und in Lösung bleibt. Bei vorsichtigem Eindampfen der erhaltenen grünen Lösung kristallisiert das Salz $K_3Co(C_2O_4)_3$, $3 H_2O$ alsbald im Zustande der Reinheit aus.

β) *Oxydation von Anionen.*

Die nach dem Schema

$$X^{n\ominus} + m\oplus \rightarrow X^{(n-m)\ominus}$$

verlaufende isomere Umwandlung von Anionen findet lediglich Anwendung bei der Oxydation von Salzen. Damit statt solcher nicht an der Anode die gerade in den angewandten Fällen recht unbeständigen, freien Säuren entstehen, arbeitet man hier in alkalischer Lösung, kann also Eisen oder Nickel als Anodenmaterial anwenden. Der Kathodenraum ist durch ein Zementdiaphragma vom Anodenraum getrennt, und ist mit schwacher Alkalilauge zu beschicken; deren Konzentration wird hier durch die Ionenwanderung im Kathodenraum vergrößert; im Anodenraum wird sie daher (vgl. S. 89) verkleinert, wenn keine Oxydation stattfindet. Da der Eintritt einer solchen nun aber auf 2 zur Erzeugung von 1 Atom anodischen Sauerstoffs entladene OH' stets 2 OH' wieder erzeugt, z. B.

$$2 MnO_4'' + O + H_2O \rightarrow 2 MnO_4' + 2 OH'$$

und andererseits OH' aus dem Kathodenraum einwandern, so steigt im Anodenraum die Alkalikonzentration, wenn hier Oxydationen von Anionen stattfinden. Setzen wir z. B. die Ueberführungszahl des OH' in KOH zu 0,75, so folgt, daß von einem Aequivalent Kali, welches auf 1 Aequivalent im Anodenraum verbrauchten Sauerstoffs frei wird, 75 % der Anodenlauge und 25 % der Kathodenlauge zugute kommen, wenn die Stromleitung durch das Diaphragma nur von den Ionen des Kalihydrats bewirkt würde. Da aber stets auch Anionen der im Anodenraum vorhandenen Salze im Diaphragma anwesend sind, wird in Wirklichkeit die Alkalizunahme im Kathodenraume größer, im Anodenraume kleiner sein als angegeben (vgl. auch S. 90 u. f.).

In großem Maße technisch angewendet wird die elektrolytische Oxydation des Kaliummanganats zu Permanganat[1]; der weitaus größte Teil (in Deutschland und Oesterreich die Gesamtproduktion) dieses wichtigen Salzes wird schon seit längerer Zeit elektrolytisch dargestellt, doch sind die Einzelheiten der tatsächlich benutzten Apparatur nicht bekannt gegeben. Der als Ausgangsmaterial dienende Braunstein wird durch Erhitzen mit Kalihydrat unter der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs in grünes Manganat verwandelt[2]. Die alkalische Lösung des Reaktionsproduktes wird im Anodenraum oxydiert, welcher von einem Zementdiaphragma vom Kathodenraume getrennt ist. Die Elektroden bestehen aus Eisen. Damit dessen Passivität an der Anode aufrecht erhalten bleibt, darf das zum Aufschluß des Braunsteins benutzte Kali nicht zu viel Chlorid oder Sulfat enthalten.

---

[1] Zuerst beschrieben von der CHEM. FABRIK AUF AKTIEN, VORM. E. SCHERING, D. R. P. 28 782 (1884).

[2] Näheres über diesen Vorgang lehren die Versuche von P. ASKENASY und S. KLONOWSKI, Z. Elektroch. **16**, 104 (1910) und von O. SACKUR, Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 381 (1910), und F. BAHR und O SACKUR, Z. anorg. Ch. **73**, 101 (1911); P. ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie, Braunschweig 1916 bei Fr. Vieweg, Bd. II, S. 69—74.

Bei Stromdichten von 0,005 bis 0,0125 Amp./qcm und lebhafter Elektrolytbewegung kann eine etwa 5,5- bis 6-prozentige K_2MnO_4-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur weitgehend mit theoretischer Stromausbeute an Nickelanoden oxydiert werden. Bei 0,005 Amp./qcm ist die vollständige Oxydation der gedachten Lösung mit 88 bis 94 % Stromausbeute möglich. Etwas ungünstiger verhalten sich Eisenanoden, da es an ihnen leichter zur Sauerstoffentwicklung kommt, so daß das Anodenpotential hier nicht unerheblich höher als am Nickel ist; doch ist auch hier mit $D_A = 0{,}005$ Amp./qcm noch gute Stromausbeute zu erhalten mit einer Klemmenspannung von etwa 2,5 Volt in etwa $^1/_1$-*n*-alkalischer Lösung [1]). Ob dieses Verhalten des Eisens etwa im Auftreten einer Schutzhaut auf dem Eisen begründet ist, ist eine noch offene Frage. Im technischen Betriebe dürfte die Badspannung in der Nähe von 3 Volt liegen [2]).

Da das Kaliummanganat, solange der Elektrolyt nicht allzu reich an Kalihydrat ist, sich weit leichter löst als das Kaliumpermanganat, in 2-*n*-*KOH* bei 20° z. B. 1,14 Mol K_2MnO_4 bzw. 0,119 Mol $KMnO_4$ in 1 l [3]), so wird man aus einer starken Lösung der Manganatschmelze durch die Elektrolyse eine reichliche Abscheidung von kristallisiertem Permanganat erhalten können. Durch Eindampfen bei nicht zu hoher Temperatur, welche der Rückverwandlung von Permanganat in Manganat günstig sein könnte, sind noch weitere Anteile des Permanganats zu gewinnen; die verbleibende, an Kalihydrat reiche Mutterlauge geht zum Aufschluß zurück. Der Vorschlag, während der Elektrolyse durch Eintragung neuer Manganatschmelze die Anodenlauge immer wieder anzureichern [4]), ist schon deshalb praktisch schwer durchführbar, weil die Umwandlung des Mangandioxyds in Manganat durch die Schmelze keine vollkommene ist, und das fein verteilte Oxyd von der Lösung erst sorgfältig zu trennen ist.

Außer der großen Einfachheit in der Ausführung der Oxydation hat die elektrolytische Permanganatdarstellung gegenüber der früher, z. B. durch Einleiten von Kohlensäure in die Manganatlösung und die dadurch in dem Gleichgewichte: $3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KOH$ bewirkte Verschiebung zugunsten von $KMnO_4$ benutzten Arbeitsweise den zwiefachen Vorteil, daß nicht ein Drittel des zum Manganat aufgeschlossenen Dioxyds zurückgebildet wird, und daß kein Alkalihydrat durch Uebergang in Karbonat verloren geht, sondern alles nicht in Permanganat übergehende Alkali für neue Aufschlüsse verfügbar bleibt.

Aehnlich wie das Kaliumsalz ist auch das Natriumpermanganat herstellbar [5]).

Auch bei der Gewinnung des F e r r i c y a n k a l i u m s [6]) auf Ferrocyankalium ist die Technik zum elektrolytischen Verfahren übergegangen. Die früher gebrauchte Arbeitsweise der Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium $2\,K_4FeCy_6 + Cl_2 \rightarrow 2\,K_3FeCy_6 + 2\,KCl$ bietet durch die Umständlichkeit der vollständigen Trennung der beiden entstehenden Salze beträchtliche Unbequemlichkeiten, so daß die Technik schon lange nach Oxydationsmitteln suchte, deren Reduktionsprodukte die oxydierte Lösung nicht verunreinigen. Am einfachsten ist dies

---

[1]) K. Brand und J. E. Ramsbottom, Journ. prakr. Ch. **82**, 336 (1910).

[2]) Trifft dies zu, so würde eine Pferdekraftstunde etwa 69 g Sauerstoff zur Oxydation des Permanganats liefern. Die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. wollen (D. R. P. 118232 [1900]) das Manganat durch Ozon zu Permanganat oxydieren. Da aber z. B. in den Ozonisatoren von Siemens & Halske eine Pferdekraftstunde nur 20 bis 25 g Ozon erzeugt, dieses aber immer nur mit einem Teil, meist nur mit $^1/_3$, seiner Sauerstoffatome oxydierend wirkt, so kann das Ozonverfahren zurzeit mit der Elektrolyse bei der Permanganatdarstellung nicht in Wettbewerb treten.

[3]) O. Sackur und W. Taegener, Z. Elektroch. **18**, 723 (1912).

[4]) Salzbergwerk Neu-Stassfurt, D. R. P. 101710 (1898).

[5]) K. Brand und J. E. Ramsbottom, a. a. O.

[6]) H. von Hayeck, Z. anorg. Ch. **39**, 240 (1904); G. Grube, Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums, Stuttgart 1913, Union Deutsche Verlagsgesellschaft; Z. Elektroch. **20**, 334 (1914).

durch Elektrolyse möglich: $2 K_4FeCy_6 + O + H_2O \rightarrow 2 K_3FeCy_6 + 2 KOH$. Die große Geschwindigkeit, mit der dieser Vorgang verlaufen kann (S. 804), bedingt es, daß er bei guter Elektrolytbewegung weitgehend mit theoretischer Stromausbeute durchführbar ist. Dabei ist freilich die Kathode durch ein besonderes Diaphragma vom Anodenraum abzutrennen, da keiner der sonst zur Reduktionsverhinderung gebrauchten Zusätze sich hier als hinreichend wirksam erwiesen hat. Die folgenden Zahlen, welche an glatten Nickelanoden in lebhaft bewegter Lösung bei 18° gewonnen sind, geben ein Bild der erreichbaren Stromausbeuten[1]).

Stromdichte in Amp./qcm	Gesamtstromausbeute für vollständige Umwandlung in %	g K_4FeCy_6, $3 H_2O$ angewandt in 220 ccm Lösung	Bei Beginn der O_2-Entwicklung im Anodenraum noch g $K_4FeCy_6, 3 H_2O$	Mit 100% Stromausbeute sind oxydiert vom angewandten Ferrocyankalium %
0,02	80,6	46,76	7,62	83,7
0,015	83,1	46,76	5,70	87,8
0,010	90,5	46,76	3,48	92,6
0,005	94,5	46,76	2,05	95,6

Das Elektrodenmaterial hat auf diese Ausbeuten keinen wesentlichen Einfluß, es sei denn, daß die auf nicht völlig unlöslichen Anoden auftretenden Deckschichten den Eintritt der Sauerstoffentwicklung etwas erleichtern und die Spannung steigern. Temperatursteigerung sollte der Theorie nach durch Verkleinerung der Dicke der Diffusionsschicht die Konzentration des Ferricyankaliums, bei der die Sauerstoffentwicklung einsetzt, herabsetzen. Das ist auch der Fall, solange die Temperatur unter 50° bleibt; zugleich vermindert sich das bei Eintritt der Sauerstoffentwicklung auftretende Anodenpotential. Oberhalb von 50° aber verschieben sich die Erscheinungen im entgegengesetzten Sinne, weil dann eine Zersetzung der Lösung unter Abscheidung einer Deckschicht von Eisenoxyd auf der Anode eintritt, welche die Anodenspannung stark erhöht und den Eintritt der Sauerstoffentwicklung verfrüht. Arbeitet man unter günstigen Bedingungen und hält durch Nachtragen von Ferrocyankalium in den Anodenraum dessen Konzentration hinreichend hoch, so kann man den Elektrolyten in bezug auf das weit leichter lösliche Ferricyankalium allmählich sättigen[2]) und dieses von nun an in fester, kristallisierter Form im Anodenraume gewinnen; dabei reichert sich das bei dem Oxydationsprozeß auftretende freie Alkali im Anodenraume an, da etwa 60% von ihm hier verbleiben[3]). Die Aufarbeitung der schließlich erhaltenen stark alkalischen Mutterlauge bietet Schwierigkeiten, da in ihr das Ferricyankalium teils sich unter Sauerstoffabgabe in Ferrocyankali zurückverwandelt, vor allem aber einer durch letzteres Salz begünstigten Verseifung unterliegt[4]). Ein einfacher Weg zur Ueberwindung dieser Schwierigkeit bietet sich darin, daß man das schwer lösliche Salz $K_2CaFeCy_6$ durch das Alkali umsetzt, indem durch gleichzeitiges Einleiten von CO_2 kohlensaurer Kalk gefällt wird.

Das Ferricyankalium ist durch hohe Komplexität seines Anions ausgezeichnet. Wenn es trotzdem bei höherer Temperatur in alkalischer Lösung nicht völlig beständig ist, und dann auch der weiteren elektrolytischen Oxydation anheimfällt, so muß dies in noch höherem Maße für ähnliche, aber weniger komplexe Anionen

[1]) G. Grube, a. a. O., S. 60.
[2]) Ebenda, S. 79 u. 80.
[3]) Ebenda, S. 60.
[4]) Ebenda, S. 95 ff.

wie $MnCy_6'''$ oder $CoCy_6'''$ gelten. Diese werden schon bei gewöhnlicher Temperatur zerstört, wenn das Anodenpotential den zur Sauerstoffentwicklung erforderlichen Betrag erreicht, indem dann die mit jenen im Gleichgewicht befindlichen Cy' zu CO_2 und NH_3 verbrannt werden, und höhere Oxyde von Mangan oder Kobalt an der Anode ausfallen. Die elektrolytische Oxydation von K_4MnCy_6 oder K_4CoCy_6 darf jedenfalls nicht über den Beginn der anodischen Sauerstoffentwicklung hinaus fortgesetzt werden.

Dank seiner großen Bildungsgeschwindigkeit kann man das Ferricyankalium auch als Sauerstoffüberträger bei elektrolytischen Oxydationen benutzen: N-Methylpyridin wird in Natronlauge an einer Eisenanode vom Strome kaum oxydiert; setzt man aber auf 50 g des Pyridins 2 g K_3FeCy_6 zu, so findet völlig glatte Oxydation zu N-Methyl-α-pyridon statt:

$$\begin{array}{c} CH \\ HC \diagup\!\diagdown CH \\ H_2C \diagdown\!\diagup CH \\ NCH_3 \end{array} + 2\,O \rightarrow \begin{array}{c} CH \\ HC \diagup\!\diagdown CH \\ OC \diagdown\!\diagup CH \\ NCH_3 \end{array} + H_2O.$$

Die gleiche Oxydation ist auch auf rein chemischem Wege durch Ferricyankali möglich, doch bedarf es dann eines großen Ueberschusses daran, und bedingen Verharzungen unbefriedigende Ausbeuten [1].

γ) *Oxydation von Kationen zu Anionen.*

Eine besondere Art der elektrolytischen Oxydation bilden solche Vorgänge, bei welchen Kationen von niederer Wertigkeit in Säureanionen verwandelt werden: der oben (S. 824) schon erwähnte Uebergang von Manganosulfat in Uebermangansäure, sowie derjenige des Chromisulfates in Chromsäure gehören hierher. Namentlich der letztere Vorgang ist eingehend untersucht, und soll daher hier allein näher betrachtet werden [2]. Man könnte seinen Verlauf sich im Sinne folgender Gleichungen vorstellen:

$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 3\,O + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 6\,OH'$$
$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,SO_4'' + 16\,OH' + 10\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,CrO_4'' + 3\,SO_4'' + 10\,H^{\cdot} + 8\,H_2O.$$

Danach würde $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ zunächst zu $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert werden; diese sehr hochwertigen Kationen aber würden alsbald vollkommen durch das Wasser hydrolytisch in das Säureradikal CrO_4'' überführt.

Die Oxydation des reinen Chromisulfats bleibt am glatten Platin aus, tritt jedoch in beträchtlichem Maße am platinierten Platin ein. Besonders begünstigt wird sie durch Gegenwart von Bleisuperoxyd auf der Anode, wozu schon die kleinsten Bleimengen im benutzten Chromsalz dienen können [3]. Ganz wie bei der Darstellung der Ueberjodsäure (S. 811) zeigt sich auch hier die Art der Wirksamkeit des Bleisuperoxyds als eine katalytische dadurch, daß der Ersatz der glatten Platinanode durch eine solche des genannten Oxydes eine Verminderung des Anodenpotentials zur Folge hat. Es liegt also hier unzweifelhaft ein an sich träge verlaufender Oxydationsvorgang vor, an welchem die Sauerstoffbeladungen der Anode jedenfalls unmittelbar mitwirken. Man kann ihn

---

[1] O. Fischer und K. Neundlinger, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 2544 (1913).

[2] Vgl. P. Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Braunschweig 1916 bei Fr. Vieweg & Sohn, Bd. II, S. 75—80.

[3] F. Regelsberger, Z. Elektroch. **6**, 308 (1899); E. Mueller und M. Soller, ebenda **11**, 863 (1905).

vielleicht einfacher als durch obige Gleichungen durch deren Zusammenziehung folgendermaßen formulieren:

$$2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,O + 5\,H_2O \rightarrow 2\,CrO_4'' + 10\,H^{\cdot}$$

Während an Platinanoden aus reiner, saurer Chromsulfatlösung nur Sauerstoff sich entwickelt, kann die Stromausbeute bei der Herstellung der Chromsäure aus solchen Lösungen bei Benutzung von Bleisuperoxydanoden, bei $D_A =$ 0,005 Amp./qcm und gewöhnlicher Temperatur und in schwefelsauren Chromilösungen, die herab bis 21 g Cr_2O_3 in 1 l enthalten, auf 97 % gehalten werden.

Eine andere Eigenart der elektrolytischen Chromsäurebildung erhellt aus obigen Gleichungen, welche lehren, daß bei ihr im Anodenraum freie Säure entsteht, und keine Säure verbraucht wird. Eine weitere Vermehrung erfährt die freie Schwefelsäure, wenn mit getrenntem Anodenraum gearbeitet wird, durch die Wanderungserscheinungen, und zwar auf Kosten der Säure im Kathodenraum.

Die Chromsäure findet mannigfache Anwendung als Oxydationsmittel in der organischen Chemie, besonders in sehr großem Maße in der Darstellung des für die Alizaringewinnung erforderlichen Anthrachinons aus Anthrazen, oder bei der Oxydation des Borneols zu Kampfer. Dabei geht die Chromsäure wieder in Chromisulfat über, falls die Lösung die notwendige Menge Schwefelsäure enthält:

$$2\,H_2CrO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O + 3\,O.$$

Hierbei wird also die gleiche Menge Schwefelsäure wieder verbraucht, welche bei der anodischen Bildung der Chromsäure entstanden ist, während diejenige Säuremenge, welche durch die Ionenwanderung etwa aus einem getrennten, nur Schwefelsäurelösung enthaltenden Kathodenraume hinzukäme, sich in der Chromsäurelösung anreichern müßte.

Die Elektrolyse gestattet nun, die auf anderem Wege nicht einfach und ökonomisch durchführbare Wiederherstellung der Chromsäure aus Chromsulfat leicht durchzuführen, so daß diese dann zwischen der Anode und dem zu oxydierenden Körper als Sauerstoffüberträger einen Kreislauf vollziehen kann.

Die einfachste Ausführung dieses Verfahrens bestände darin, daß man die zu oxydierende Substanz in die aus Kaliumbichromat und überschüssiger Schwefelsäure hergestellte Oxydationslösung eintrüge und letztere zugleich zwischen Bleielektroden elektrolysierte [1]). Dabei würde, wenn die zu oxydierende, organische Substanz stets in gewissem Ueberschusse vorhanden wäre, die Chromsäure alsbald reduziert, das Chromsulfat dann an der Anode wieder oxydiert usf.; die Vorgänge würden sich dann ähnlich gestalten, wie es für die Benutzung der Cersalze als Sauerstoffüberträger oben (S. 826) erörtert wurde. Wenn aber schon diese so rasch regenerierbaren Salze das Anthrazen nur langsam vollständig oxydieren, so tut die schwerer gewinnbare Chromsäure gleiches noch träger. Es müssen dann beträchtliche Anteile von ihr im Elektrolyten sich ansammeln, um eine schnellere Wirkung hervorzubringen; diese gelangen dann an die Kathode und können hier der Reduktion verfallen. In Wirklichkeit gestalten sich auch die Dinge in dieser Weise und verhindern die Durchführung der gedachten Arbeitsweise. Man darf auch hier wieder die beiden in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit so verschiedenartigen Vorgänge nicht miteinander vereinigen (vgl. S. 526), sondern muß die Oxydation des Anthrazens durch die Chromsäure und deren Rückbildung jede in besonderer Apparatur unter den für sie günstigsten Bedingungen durchführen.

Bei der Ausführung der anodischen Oxydation des Chromsulfats hat man vor allem angestrebt, das anodische Produkt vor der Wiederreduktion an der

---

[1]) F. Darmstaedter, D. R. P. 109 012 (1897).

Kathode zu schützen. Ein Verfahren, das den hierfür scheinbar einfachsten Weg der Zwischenschaltung eines Diaphragmas benutzt, ist von M. LE BLANC [1]) durchgebildet worden, nachdem ihm, zusammen mit VILLEROY und BOCH in Mettlach die Herstellung genügend säurefester Diaphragmen (S. 99) gelungen war. Die bei ihrer Einwirkung auf organische Substanzen zu Chromisulfat reduzierte Lösung, welche zweckmäßig auf 100 g Cr_2O_3 und 350 g H_2SO_4 in 1 l eingerichtet wird, gelangt zur Elektrolyse zwischen Bleielektroden. Würde sie alsbald an die Anoden geführt, während im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure sich befindet, so müßte sich infolge der Ionenwanderung die Chromlauge bei jeder neuen Regenerierung an Schwefelsäure anreichern auf Kosten von derjenigen der Kathodenabteile. Um dies zu vermeiden, benutzt man die aus den Oxydationsgefäßen kommende Chromsulfatlösung auch als Kathodenlauge und läßt sie zunächst die Kathodenabteile der Bäder durchströmen. Dabei verliert sie an freier Schwefelsäure, welche in die Anodenabteile übertritt. Fließt alsdann die Lösung in der gleichen Zeit wie durch die Kathodenräume auch durch die Anodenabteile, so erhält sie, während sie hier oxydiert wird, auch die vorher vorlorene Schwefelsäure zurück und gelangt mit dieser wieder in die Oxydationsgefäße. Auf diese Weise ist ein ganz kontinuierlicher Kreislauf möglich. Die Stromausbeute kann, da Blei als Elektrodenmaterial benutzt wird, zwischen 70 und 90 % gehalten werden. Die Spannung beläuft sich bei einer Stromdichte von über 0,03 Amp./qcm und bei 50° auf 3,5 Volt.

Immerhin ist die Benutzung von Diaphragmen nicht ganz so einfach, wie es auf den ersten Blick scheinen möchte. Man ist daher auch bemüht gewesen, die Anwendung eines Diaphragmas zu vermeiden. In der Tat kann man dies erreichen, wen man in ähnlicher Weise wie beim Glockenverfahren der Alkalichloridelektrolyse (S. 749, Fig. 159) die Elektroden auf beiden Seiten einer nicht leitenden und nicht bis zum Gefäßboden reichenden Scheidewand anordnet. Dabei kann man ganz ähnlich wie beim Glockenverfahren arbeiten, aber die Kathode in den inneren Raum verlegen und die Lösung hier eintreten lassen [2]). Man kann aber auch die frische Lösung auf dem Boden der Zelle eintreten lassen [3]); ist dann der Lösungsaustritt im äußeren Raume oberhalb der Anode angebracht, so fließt der Elektrolyt wesentlich an der Anode vorbei; in der Umgebung der Kathode aber wird durch Diffusion und die nicht fehlende Flüssigkeitsbewegung der erforderliche Elektrolytgehalt aufrecht erhalten. So kann eine Lösung von etwa 80 g Cr_2O_3 in 1 l Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,17 mit einer Stromausbeute von 78 % bei 26° und 3,3 bis 3,5 Volt bis zu 90 % oxydiert werden.

Bei genügend hoher kathodischer Stromdichte erfolgt die Reduktion einer schwefelsauren Lösung von Chromsäure nur mit beschränkter Stromausbeute. Da andererseits die Stromausbeute der anodischen Oxydation bis zu starkem Verbrauch des Chromsalzes eine sehr gute ist, kann man unter Verzicht auf hohe Gesamtstromausbeute auch mit einer sehr vereinfachten Apparatur, z. B. einer unmittelbar der Anode gegenübergestellten, etwa zu ihr konzentrisch angeordneten Kathode die Oxydation des Chromisulfats durchführen. In dem Maße als die Chromsäurekonzentration fortschreitet, hat man dabei die kathodische Stromdichte zu steigern, z. B. von 0,02 Amp./qcm auf 0,2 Amp./qcm, was etwa in der Weise geschehen kann, daß man den Elektrolyten eine Reihe von hintereinander geschalteten Zellen mit immer kleineren Kathoden durchfließen läßt [4]). Die bei solcher Arbeitsweise erreichbare Gesamtstromausbeute dürfte freilich

[1]) Z. Elektroch. 7, 290 (1900); D. R. P. 103860 (1898).

[2]) OESTERREICHISCHER VEREIN FUER CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION, Oesterr. Pat. 25191.

[3]) M. LE BLANC, D. R. P. 182287 (1905).

[4]) CHEMISCHE FABRIK BUCKAU, D. R. P. 199248 (1906); P. ASKENASY und A. RÉVAI, Z. Elektroch. 19, 344 (1913).

60% kaum erreichen. Immerhin können hier Vorkehrungen wie die Umhüllung der Kathode mit Asbestgewebe oder ihre Einbettung in Sand usf. (S. 597) zu wesentlich besseren Ausbeuten ohne erhebliche Beeinträchtigung der Einfachheit der Apparatur führen.

b) Polymerisation von Anionen.

Die Fähigkeit des Stromes, sauerstoffhaltige Anionen zu polymeren Anionen zu oxydieren, macht sich namentlich bei den Sauerstoffverbindungen des Schwefels bemerkbar, bei welchen die Neigung zur Polymerisation mannigfach hervortritt und z. B. durch folgende Paare von Salzen gekennzeichnet ist:

Thiosulfate	$M_2S_2O_3$	Sulfite	M_2SO_3	Sulfate	M_2SO_4
Tetrathionate	$M_2S_4O_6$;	Dithionate	$M_2S_2O_6$;	Persulfate	$M_2S_2O_8$.

Von diesen können rein chemisch die Thiosulfate zu Tetrathionaten durch Jod, die Sulfite zu Dithionaten durch höhere Metalloxyde oxydiert werden, und das gleiche kann elektrolytisch geschehen, während der Uebergang der Sulfate in Persulfate, wenigstens in Gegenwart von Wasser, bisher nur mit Hilfe der Elektrolyse gelungen ist.

Alle diese im Sinne der Gleichungen:

$$2\,OH' + 2\,H^{\cdot} + 2\oplus \rightarrow 2\,H^{\cdot} + O + H_2O$$
$$2\,S_xO_y'' + O + H_2O \rightarrow S_{2x}O_{2y}'' + 2\,OH'$$

verlaufenden Vorgänge haben das Gemeinsame, daß in ursprünglich neutraler, vom Kathodenraum abgegrenzter Anodenlösung die Neutralität vollkommen erhalten bleibt, wenn der durch die Entladung der OH' erzeugte Sauerstoff vollständig durch die Oxydation verbraucht wird. Aber schon, wenn gewisse kleine Anteile von ihm in der Elektrode unverbraucht bleiben, wird der Elektrolyt schwach sauer durch die bei der Entladung dieser Anteile des Sauerstoffs zurückgelassenen $H^{\cdot}$, und sehr erheblich wird die Ansäuerung, wenn freier Sauerstoff entweicht. Läßt man aber Anoden- und Kathodenflüssigkeit sich frei miteinander mischen, so wird ein ursprünglich neutraler Elektrolyt durch die in Rede stehenden Oxydationsvorgänge alkalisch, weil das an der Kathode entstehende Alkali hier keine oder wenigstens keine ihm an Menge äquivalente, von der Anode kommende freie Säure vorfindet. Im übrigen aber weisen die einzelnen Vorgänge je nach der chemischen Natur der dabei verschwindenden und entstehenden Stoffe mannigfache Unterschiede auf.

Die elektrische Oxydation des Natriumthiosulfates zum Tetrathionat[1]):

$$2\,S_2O_3'' + O + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + 2\,OH'$$

ist der bei anodischer Polarisierung einer in reine Thiosulfatlösung tauchenden unangreifbaren Anode das geringste Potential erfordernde Vorgang; er verläuft mit quantitativer Stromausbeute, solange keine Einflüsse da sind, welche das Thiosulfat oder das Tetrathionat verändern. Gegen weitere Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff ist letzteres recht beständig, dagegen unterliegt es, wie stets die Polythionate, schon in schwach alkalischer Lösung einer hydrolytischen Spaltung, welche zunächst etwa im Sinne der Gleichung:

$$2\,Na_2S_4O_6 + 6\,NaOH \rightarrow 3\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O$$

---

[1]) J. C. Thatcher, Z. phys. Ch. 47, 641 (1904); über das anodische und kathodische Verhalten des Natriumtetrathionats, s. R. Schmid, Dissert. München 1919.

Thiosulfat zurückbildet und das sehr leicht zu Sulfat oxydierbare Sulfit erzeugt; in alkalischer Lösung entsteht an der Anode also aus Thiosulfat neben bzw. an Stelle von Tetrathionat Sulfat, ganz wie es auch bei der rein chemischen Wirkung schon ganz schwach alkalischer Jodlösung der Fall ist. Ist andererseits die Lösung schwach sauer, so entsteht nach

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO_3' + S$$

Bisulfit. Auch dieses wird wie SO_3'' vom Elektrolytsauerstoff schon bei den bei der Thiosulfatoxydation herrschenden Anodenpotentialen von + 0,47 bis + 0,67 Volt zu Sulfat und zwar zu HSO_4' oxydiert. Da nun HSO_4' stärker $H^{\cdot}$ abspaltet als HSO_3', wird die Lösung stärker sauer, die Bildung von Sulfat (neben Schwefel) beschleunigt sich also selbst.

Daraus folgt, daß die elektrolytische Bildung von Tetrathionat nur in ganz neutraler Lösung erfolgen kann und gegen Aenderungen der Neutralität sehr empfindlich ist. Man kann den Vorgang daher nur unter Umständen verfolgen, bei denen es gänzlich ausgeschlossen ist, daß kathodisches Alkali in den Anodenraum gelangt, also z. B. durch Einschaltung zweier Diaphragmen zwischen Kathode und Anode und häufiges Neutralisieren bzw. Erneuern der zwischen den Diaphragmen befindlichen Lösung. Schwerer auszuschließen ist die Entstehung freier Säure an der Anode, da der Elektrolytsauerstoff auch trotz der katalytischen Beschleunigung durch eine platinierte Anode selbst bei kleiner Stromdichte nicht so schnell zur Tetrathionatbildung verbraucht wird, wie er entsteht, und daher sich in der Elektrode ansammelt, deren Potential steigernd und $H^{\cdot}$ in der Lösung lassend. Ein Zusatz von etwas Calciumkarbonat zum Elektrolyten vermindert diese Störungen.

Noch günstiger aber wirkt eine Spur Jodkalium. Während nämlich die Einwirkung des am Platinschwarz elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs auf Thiosulfat verhältnismäßig träge vor sich geht, verläuft der Uebergang von S_2O_3'' zu S_4O_6'' unter Einwirkung von J_2 bzw. der umgekehrte unter Einwirkung von S'' praktisch momentan: $2\,S_2O_3'' + J_2 \rightarrow 2\,J' + S_4O_6''$; $S_4O_6'' + S'' \rightarrow 2\,S_2O_3'' + S$, ein Zeichen, daß der Ladungsaustausch sehr leicht vor sich gehen k a n n, daß er also, wenn bei der Elektrolyse sich Verzögerungen zeigen, bei dieser tatsächlich nicht unmittelbar statt hat. Befindet sich nun eine kleine Menge von Jodionen an der Anode, so werden sie noch etwas leichter entladen, als S_2O_3'' oxydiert wird; das freie J_2 aber verschwindet alsbald wieder unter Bildung von S_4O_6'' und so geht es fort. Dabei wird das Anodenpotential verhältnismäßig tief gehalten; die potentialregelnde Wirksamkeit des J' verhindert also eine stärkere Sauerstoffbeladung der Anode und die damit verbundenen Störungen im Reaktionsverlaufe. Eine $^1/_2$-*n*-$Na_2S_2O_3$-Lösung, welche durch *KJ* $^1/_{1000}$-normal ist, kann bis fast zum Verschwinden des Thiosulfates oxydiert werden, ohne daß mehr als 1,5 % des Thiosulfatschwefels in Sulfat übergehen. Dazu ist aber stets eine sehr kleine Stromdichte, also langdauernde Elektrolyse erforderlich. Zur präparativen Darstellung des Tetrathionats eignet sich daher die elektrolytische Oxydation neutraler Thiosulfatlösungen kaum.

D i e e l e k t r o l y t i s c h e O x y d a t i o n d e r s c h w e f l i g s a u r e n S a l z e z u D i t h i o n a t e n[1]) erfolgt stets gleich der entsprechenden, rein chemischen Oxydation unter gleichzeitigem Auftreten von Sulfaten, da von den beiden für das Sulfition möglichen Oxydationsvorgängen:

$$SO_3'' + O \rightarrow SO_4''$$

$$2\,SO_3'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_6'' + 2\,OH'$$

der erstere das niedere Anodenpotential erfordert; doch gehen beide noch unterhalb der zur Entwicklung von freiem Sauerstoff nötigen Potentiale vor sich, die

[1]) A. FRIESSNER, Z. Elektroch. **10**, 265 (1904).

Oxydation des Sulfites erfolgt also insgesamt mit theoretischer Stromausbeute, und je höher das Anodenpotential ist, ein um so größerer Anteil des Stromes liefert Dithionat. Schon in den allgemeinen theoretischen Erörterungen (S. 814) wurde gezeigt, wie man sich hier der künstlichen Steigerung des Anodenpotentials von platiniertem Platin durch Sauerstoffbeladung bedienen kann, um die Anode zur Dithionatbildung zu befähigen; an frisch platinierter Anode wird bei + 0,32 bis + 0,35 Volt das Sulfit glattauf zu Sulfat oxydiert; an anodisch gut vorpolarisierter Anode, bei + 0,64 bis + 0,78 Volt, aber werden 47 % des Stromes zur Dithionaterzeugung verbraucht. Etwa die gleiche Stromausbeute an Dithionat kann an vorpolarisiertem, glattem Platin erhalten werden; eine weitere wesentliche Steigerung aber ist noch nicht gelungen. Ein Verlust an Dithionat durch weitere Oxydation tritt nicht ein. Da sowohl das Sulfit wie das Dithionat der Reduktion nicht unterliegen, kann man die Oxydation des Sulfits ohne Diaphragma vornehmen. Im Elektrolyten entsteht dabei, in dem Maße als sich Dithionat bildet, auch freies Alkali; dieses verändert keinen der an den Vorgängen beteiligten Stoffe und beeinflußt auch jene selbst nicht. Dagegen ist vorhandene Säure der Dithionatbildung schädlich: Bisulfite, also die Anionen HSO_3', geben unter keinen Umständen anodisch Dithionat. Deshalb hört die Dithionatbildung bei sehr hoher Stromdichte sowie beim Eintreten von anodischer Sauerstoffentwicklung in sehr verdünnten Sulfitlösungen auf; denn in beiden Fällen ist die Lösung um die Anode sauer. Das schön kristallisierende Natriumdithionat $Na_2S_2O_6$, $2\,H_2O$ kann man also elektrolytisch herstellen, indem man eine neutrale oder alkalische, kalt gesättigte Lösung von Natriumsulfit mit einer vorher in Natronlauge gut vorpolarisierten, platinierten Anode gegenüber beliebigen Kathoden und etwa mit $D_A = 0{,}01$ Amp./qcm elektrolysiert, bis das Sulfit nahezu verschwunden ist. Da auch eine starke Verminderung der Sulfitkonzentration der Dithionatbildung keinen wesentlichen Abbruch tut, wahrscheinlich weil die dadurch gegebene Steigerung des Anodenpotentials die an sich schädliche Wirkung der Konzentrationsverminderung wieder aufhebt, so verläuft die Dithionatbildung mit wenig veränderter Stromausbeute bis fast zur Erschöpfung des Sulfits. Im Elektrolyten wird nach Schluß der Elektrolyse durch Erwärmen mit etwas Wasserstoffsuperoxyd der Rest des Sulfits in Sulfat verwandelt. Nach dem Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation kann man in reichlicher Menge die abgeschiedenen Kristalle des Dithionats von den ganz anders gestalteten und leicht verwitternden des Natriumsulfats trennen.

Die Oxydation der Schwefelsäure und ihrer Salze zu der von M. BERTHELOT[1]) entdeckten Ueberschwefelsäure und zu deren Salzen ist bei Gegenwart von Wasser nur mit Hilfe der Elektrolyse möglich. Von ihren Ausgangsstoffen unterscheiden sich die überschwefelsauren Verbindungen dadurch, daß sie weder von Baryum- noch von Bleisalzen gefällt werden, da deren Persulfate in Wasser unschwer löslich sind, und ferner dadurch, daß sie oxydierende Wirkungen ausüben können. Dies erfolgt besonders leicht z. B. gegen Ferrosalze, so daß der Oxydationsgrad oxydierter Schwefelsäure dadurch zweckmäßig analytisch ermittelt wird[2]). Aus angesäuerten Jodkaliumlösungen dagegen scheidet Persulfatsauerstoff nur sehr träge freies Jod ab[3]); Permanganat entfärbt er nicht.

Die Ueberschwefelsäure $H_2S_2O_8$[4]) kann als eine vom Wasserstoffsuperoxyd sich ableitende Disulfonsäure $HOSO_2 . O . O . SO_2OH$ betrachtet werden. Dies wird dadurch belegt, daß sie in reiner, kristallisierter Gestalt aus 2 Mol Chlor-

---

[1]) Compt. rend. **86**, 20, 71, 277 (1878); **90**, 269, 331 (1880); **112**, 1481 (1891).
[2]) M. LE BLANC und M. ECKARDT, Z. Elektroch. **5**, 355 (1899).
[3]) Vgl. E. MUELLER und H. VON FERBER, Z. analyt. Ch. **52**, 195 (1913).
[4]) Ueber die Molekulargröße der Persulfate s. Chem. Ztg. **16**, 838 (1892); G. BREDIG, Z. phys. Ch. **12**, 230 (1893); G. MOELLER, ebenda **12**, 555 (1893).

sulfonsäure durch Einwirkung von 1 Mol wasserfreien Wasserstoffsuperoxyds synthetisch gewonnen werden kann[1]: $2SO_3HCl + H_2O_2 \rightarrow H_2S_2O_8 + HCl$. Andererseits kann die Ueberschwefelsäure in Lösung zu Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd verseift werden: $H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2$. Dieser Vorgang wird sehr beschleunigt durch starke Schwefelsäure.

Deren Einwirkung führt aber nicht unmittelbar zum Wasserstoffsuperoxyd, sondern zunächst zu einer zwischen diesem und der Ueberschwefelsäure stehenden Säure. Sie tritt, wie H. CARO[2]) fand, schon beim Uebergießen von Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure auf und unterscheidet sich von der Ueberschwefelsäure dadurch, daß sie im Gegensatz zu ihr Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert und aus Jodkaliumlösungen auch bei größerer Verdünnung sofort die ihrem Oxydationswert entsprechende Jodmenge frei macht[3]), während ihr, gleich der Ueberschwefelsäure, die Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds, sofortige Reduktion von Permanganat und Braunfärbung von Titanlösung, abgehen. Von der überschüssigen Schwefelsäure läßt sie sich durch Behandeln mit Monobaryumphosphat trennen; in der so erhaltenen Lösung ergibt das Verhältnis des Oxydationswertes zu der aus ihr zu erhaltenden Menge H_2SO_4 für die CAROsche Säure die Formel $H_2SO_5 = HO.O.SO_2OH$; sie ist also die Monosulfonsäure des Wasserstoffsuperoxyds[3]), eine einbasische Säure. Als solche kann sie synthetisch aus 1 Mol wasserfreiem Wassertoffsuperoxyd durch Einwirkung von 1 Mol SO_3, besser von 1 Mol SO_3HCl, in reiner kristallisierter Gestalt dargestellt werden[4]).

Die Umwandlung der Ueberschwefelsäure in CAROsche Säure:

$$HOSO_2.O.O.SO_2OH + H_2O \rightarrow HOSO_2.O.OH + HO.SO_2OH$$

geschieht bei Gegenwart starker Schwefelsäure schon bei niederer Temperatur, und zwar um so schneller, je konzentrierter die Schwefelsäure ist. Während $H_2S_2O_8$ in verdünnter wässeriger Lösung als recht beständig, wenn auch nicht beliebig haltbar erscheint, ist sie in 40prozentiger Schwefelsäure auch bei 0° in zwei Tagen ganz in die CAROsche Säure verwandelt. Diese erfährt unter dem Einflusse der Schwefelsäure weitere Verseifung zu Wasserstoffsuperoxyd:

$$HO.SO_2.O.OH + H_2O \rightleftarrows HO.SO_2.OH + HO.OH.$$

Dieser Vorgang verläuft unter sonst gleichen Bedingungen weit langsamer als der erste. Daher hält sich CAROsche Säure bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange auch bei Gegenwart von Schwefelsäure und bedarf zu rascher Verseifung der Erwärmung auf 70 bis 90°. Dabei führt der Vorgang aber zu einem Gleichgewichte, da starke Schwefelsäure auch mit gelöstem Wasserstoffsuperoxyd CAROsche Säure gibt[5]). Deren Konzentration entspricht dabei freilich nur einem kleinen Teil des in der Lösung vorhandenen aktiven Sauerstoffs, und zwar einem um so höheren, je konzentrierter die Schwefelsäure ist.

Eine weitere Zersetzung, welche sowohl die Ueberschwefelsäure wie ihre Salze in wässeriger Lösung erfahren, führt zu Schwefelsäure bzw. Sulfaten und zu Sauerstoff:

$$R_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2RHSO_4 + O.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft dieser Vorgang noch sehr langsam; Ammonium- oder Alkalipersulfate können bei 40°, bei raschem Arbeiten sogar bei 50°, ohne nennenswerten Sauerstoffverlust in gesättigte, wässerige Lösungen übergeführt und aus diesen durch starke Abkühlung umkristallisiert werden. Bei höherer Temperatur aber wird die Sauerstoffentwicklung recht lebhaft. Die

---

[1]) J. D'ANS u. W. FRIEDRICH, Ber. d. D. Chem. Ges. **43**, 1880 (1910); Z. anorg. Ch. **73**, 325 (1912).

[2]) Z. angew. Ch. 1898, S. 845.

[3]) A. v. BAYER und V. VILLINGER, Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 853 (1901); vgl. dort auch die Würdigung der Anteilnahme von M. TRAUBE (insbes. Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 1765 [1891]) an der Feststellung dieser Verhältnisse.

[4]) H. AHRLE, Journ. prakt. Ch. **79**, 139 (1909); J. D'ANS und W. FRIEDRICH a. a. O.

[5]) A. v. BAYER und V. VILLINGER, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 124 (1900).

überschwefelsauren Verbindungen stellen also wieder einen Zwangszustand dar, welcher durch den elektrolytischen Sauerstoff hervorgerufen wird, und nur dadurch eine Zeit bestehen kann, daß er — mäßige Temperatur vorausgesetzt — mit sehr großer Langsamkeit von selbst in die bei seiner Herstellung verbrauchten Stoffe, SO_4'' bzw. HSO_4' und O, zurückzerfällt. In fester Gestalt sind die Persulfate des Ammoniums, Kaliums und Natriums beliebig lange unveränderlich, andere zerfallen auch dann allmählich, wie z. B. das Kristallwasser enthaltende Baryumpersulfat, welches im Laufe von Wochen in Sauerstoff, Baryumsulfat, Schwefelsäure und Caroscher Säure sich umwandelt.

Da alle Zersetzungen der überschwefelsauren Verbindungen bei höherer Temperatur sehr beschleunigt werden, muß man bei ihrer elektrolytischen Darstellung großen Wert auf Innehaltung niederer Temperatur legen. Ferner hat sich ergeben, daß, wie es in der Natur des in diesen Verbindungen vorliegenden Zwangszustandes begründet ist, zu ihrer Gewinnung ein möglichst hohes Anodenpotential sehr günstig ist. Die Oxydation des Sulfations erfolgt erheblich schwerer als die Sauerstoffentwicklung und ist stets von dieser begleitet; der Sauerstoff tritt dabei immer schwach ozonhaltig auf. Die Erzeugung überschwefelsaurer Verbindungen geschieht daher am besten an ganz glatter, vorher ausgeglühter Platinanode [1]) und bei hoher Stromdichte; auch mit Rücksicht auf das Anodenpotential ist die Benutzung niederer, zum mindesten unter 30° liegender Temperaturen [2]) von Wichtigkeit. An rauhem Platin oder am Iridium ist die Persulfatbildung gering, am Palladium und platinierten Platin bleibt sie fast völlig aus [3]). Aehnliche Wirkung hat die Gegenwart freien Alkalis an der glatten Platinanode. Dagegen vermögen Anionen wie Cl' oder F', deren Gegenwart das Potential einer Sauerstoff entwickelnden glatten Platinanode erhöht (S. 819), die Ausbeuten an Persulfat zu steigern.

Begünstigt wird ferner die Oxydation der Anionen der Schwefelsäure durch Steigerung ihrer Konzentration. Dabei tritt aber ein sehr merkwürdiger Einfluß der Kationen hervor, der bewirkt, daß die Persulfatbildung in den Lösungen der Sulfate der einen Art von Kationen mit weit besserer Stromausbeute erfolgt, als in denen anderer Kationen unter sonst gleichen Bedingungen. Besonders wichtig ist in dieser Beziehung der Unterschied im Verhalten der freien Schwefelsäure und des Ammoniumsulfats; folgende Beobachtungen [4]), die bei + 6 bis 8° in 40 bzw. 30 Minuten dauernden Versuchen gewonnen wurden, kennzeichnen ihn.

Stromstärke 2,5 Ampere, 50 ccm Anodenlösung

D_A = 1 Amp./qcm			D_A = 0,5 Amp./qcm		
g H_2SO_4 in 1 Liter		Stromausbeute	g H_2SO_4 in 1 Liter	Stromausbeute, wenn die SO_4 zugegen sind	
an NH_4 gebunden	frei			in $(NH_4)_2SO_4$	in H_2SO_4
—	494	45,0 %	80	11,1 %	0,0 %
83	411	62,0 %	160	37,2 %	0,5 %
165	329	69,5 %	240	59,1 %	1,0 %
247	247	75,1 %	320	73,8 %	4,4 %
329	165	73,8 %	400	82,2 %	15,3 %
etwa 400	83	85,0 %			

[1]) F. Richarz, Ann. Phys. [3] **24**, 183 (1885); **31**, 912 (1887); K. Elbs und O. Schoenherr, Z. Elektroch. **1**, 417, 468 (1895); **2**, 250 (1895).

[2]) M. G. Levi, Z. Elektroch. **9**, 427 (1903).

[3]) A. Bueltemann, Dissert. Dresden 1905.

[4]) K. Elbs und O. Schoenherr, Z. Elektroch. **2**, 247 (1895); vgl. auch E. Mueller und H. Schellhaas, ebenda **13**, 268 (1907).

Aehnlich starken Einfluß wie $NH_4^{\cdot}$ hat auch $K^{\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und vielleicht $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, während die Stromausbeute an Persulfat in den Sulfatlösungen von $Mg^{\cdot\cdot}$ gar nicht, von $Na^{\cdot}$ nur wenig höher liegt als in freier Schwefelsäure. Eine befriedigende Erklärung dieser Einflüsse ist bisher noch nicht gefunden.

An der Kathode werden die überschwefelsauren Verbindungen leicht reduziert; man stellt sie daher meist unter Benutzung eines Diaphragmas dar. Bei Ausschluß größerer Säurekonzentrationen kann man sich erfolgreich auch des Chromatzusatzes zur Verhütung der Reduktion bedienen[1]).

Auch bei Anwendung eines Diaphragmas ist die bei der Elektrolyse der Lösungen neutraler Sulfate im Anodenraume auftretende Konzentration an freier Schwefelsäure leicht unterhalb solcher Beträge zu halten, welche die Entstehung der Caroschen Säure in nennenswertem Maße veranlassen könnten. Will man aber die Schwefelsäure selbst zu Ueberschwefelsäure oxydieren, so ist dazu, wie schon die vorstehenden Zahlen lehren, eine so hohe Ausgangskonzentration erforderlich, daß sehr bald nach Beginn der Elektrolyse schon recht merkliche Konzentrationen von Caroscher Säure auftreten und bald beträchtlich anwachsen müssen. Dieser Unterschied im Verhalten der Sulfate und der Schwefelsäure hat weitere wichtige Verschiedenheiten im Verlauf der anodischen Oxydationsvorgänge im einen oder anderen dieser Fälle zur Folge; diese müssen daher für die Schwefelsäure und für die Lösungen ihrer Salze getrennt erörtert werden.

Die Elektrolyse von Schwefelsäurelösungen führt nach dem Gesagten nur dann mit etwas reichlicherer Stromausbeute zu Lösungen der freien Ueberschwefelsäure, wenn die Konzentration der Ausgangslösungen eine größere ist; Steigerung der Stromdichte kann auch in schwächerer Säure den Oxydationsvorgang stärker hervortreten lassen. Folgende Angaben, welche sich auf die in den ersten Minuten der Elektrolyse bei etwa 10° zu gewinnenden Stromausbeuten beziehen, belegen dies[2]).

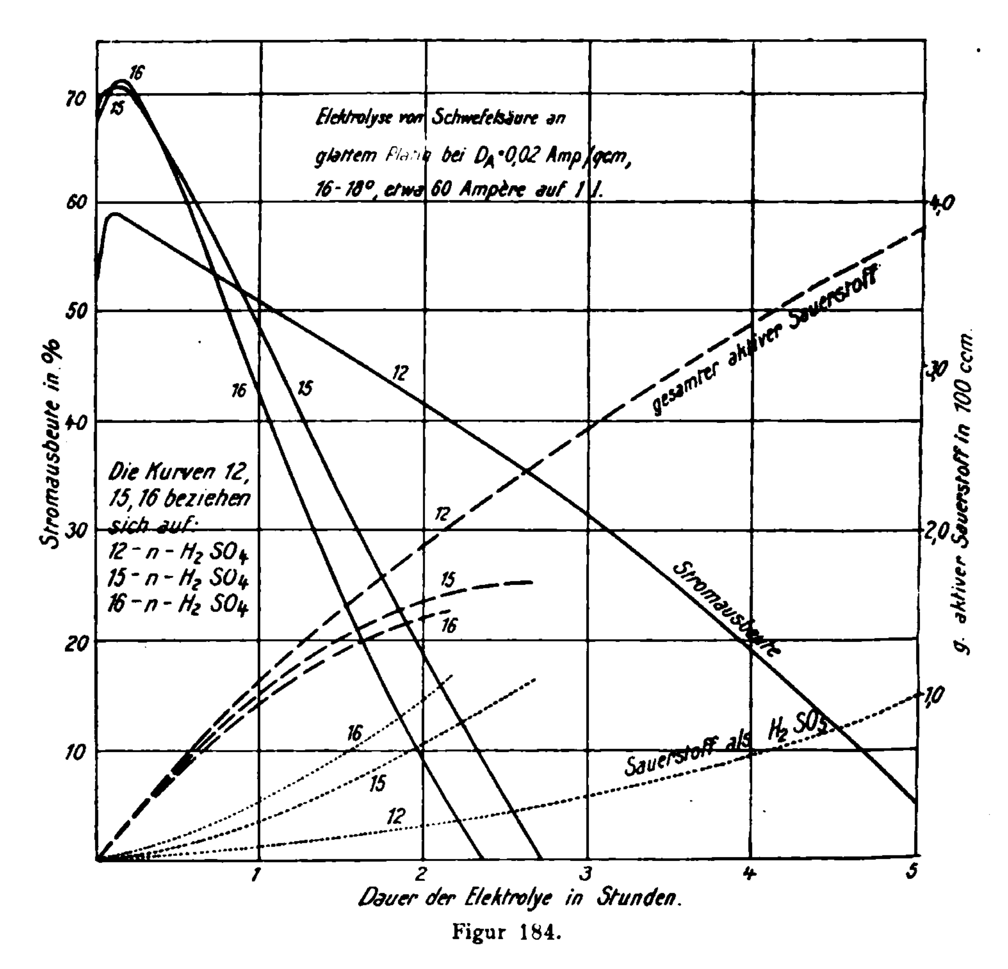
Spez. Gew. der Schwefelsäure bei gew. Temperatur	g H_2SO_4 in 1 Liter	Zur Bildung von Ueberschwefelsäure verwendeter Stromanteil		
		D_A = 0,05 Amp./qcm	0,5 Amp./qcm	1,0 Amp./qcm
1,15	239	—	—	7,0 %
1,20	328	—	4,4 %	20,9 %
1,25	418	—	29,3 %	43,5 %
1,30	510	1,8 %	47,2 %	51,6 %
1,35	605	3,9 %	60,5 %	71,3 %
1,40	702	23,0 %	67,7 %	75,6 %
1,45	798	32,9 %	73,1 %	78,4 %
1,50	896	52,0 %	74,5 %	71,8 %
1,55	996	59,6 %	66,7 %	65,3 %
1,60	1096	60,1 %	63,8 %	50,8 %
1,65	1292	55,8 %	52,0 %	—
1,70	1312	40,0 %	—	—

Die anfängliche Stromausbeute an Ueberschwefelsäure geht, wie man erkennt, mit steigender Konzentration durch einen Höchstwert, dessen Betrag um so größer ist, und der bei um so niedrigerer Konzentration der Schwefelsäure erreicht wird, je höher die anodische Stromdichte ist.

Verfolgt man für eine bestimmte, genügend hohe Schwefelsäurekonzentration den zeitlichen Verlauf dieses Oxydationsvorganges, so zeigt sich,

[1]) E. Mueller und O. Friedberger, Z. Elektroch. 8, 230 (1902).
[2]) K. Elbs und O. Schoenherr, Z. Elektroch. 1, 419 (1895).

daß in der ersten Zeit die Stromausbeute ansteigt, und zwar zugleich mit dem Anodenpotential, daß sie aber sehr bald von einem dabei erlangten Höchstwert wieder fällt und nun stetig zurückgeht, den Wert Null erreicht und schließlich negative Werte annimmt, bei denen Teile des vorher entstandenen aktiven Sauerstoffs wieder verschwinden und als gasförmiger Sauerstoff auftreten, so daß die von diesem aus dem Anodenraume entweichende Menge größer ist als die, welche der Stromstärke äquivalent wäre. Von diesen negativen Werten aus nähert sich die Stromausbeute schließlich wieder langsam dem Nullwerte[1]). Ihr Sinken ist von einer Verzögerung des weiteren Anstiegs des Anodenpotentials, im späteren Verlauf der Elektrolyse auch von seinem dauernden



Figur 184.

Rückgange begleitet[2]). Die ausgezogenen Kurven der Figur 184 zeigen den Verlauf der Stromausbeute bis zum ersten Nullwerte für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen[3]); man sieht, daß je höher diese ist, um so steiler der Abfall vom Höchstwert zum Nullwert vor sich geht. Da die hier berücksichtigten Konzentrationen für die benutzte Stromdichte, $D_A = 2{,}0$ Amp./qcm, solche sind, bei denen der Höchstwert der Ausbeute mit der Konzentration noch ansteigt, so überschneiden sich die Kurven in ihrem späteren Verlaufe. Bei sinkenden Höchstwerten würden die auf höhere Schwefelsäurekonzentration bezüglichen Kurven

---

[1]) K. Ebbs und O. Schoenherr a. a. O.; H. v. Ferber, Dissert. Dresden 1913.
[2]) E. Mueller und H. Schellhaas a. a. O., H. v. Ferber a. a. O.
[3]) Nach K. Anders, Dissert. Dresden 1913, S. 41 u. 42.

ganz innerhalb der von den Kurven für etwas niedere Konzentration umschlossenen Flächen liegen. Man kann also keine beliebig hohen Konzentrationen an Ueberschwefelsäure erreichen, sondern ist in dieser Hinsicht um so mehr auf begrenzte Werte angewiesen, je stärkere Schwefelsäure man benutzt, und die mittleren Stromausbeuten, mit denen man die Höchstkonzentrationen an aktivem Sauerstoff erreicht, sind keineswegs günstig. Da, wie oben bemerkt, die Ueberschwefelsäure schon bei niedriger Temperatur bei Gegenwart stärkerer Schwefelsäure ziemlich schnell in CAROsche Säure übergeht, kann sie auch im Fortgange der Elektrolyse nicht frei von dieser bleiben, sondern muß in dem Maße, wie ihre Konzentration zunimmt, in immer größerem Umfange in CAROsche Säure übergehen. Dies tritt in den gestrichelten und den punktierten Kurven der Fig. 184 hervor, von denen die ersteren das zeitliche Anwachsen der Konzentration des gesamten aktiven Sauerstoffs, die letzteren das der Konzentration des der CAROschen Säure angehörigen Anteils an diesem veranschaulichen.

Noch etwas eingehender erläutern folgende Angaben[1]) den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf den Verlauf des anodischen Oxydationsvorganges; sie wurden mit einer Stromstärke von 3 Ampere, $D = 2{,}0$ Amp./qcm an einer Platindrahtanode bei 14 bis 16° gewonnen, mit anfangs 110 ccm Anodenlösung, welche im Verlaufe der Elektrolyse auf 91 bis 93 ccm zurückging.

Konzentration der Schwefelsäure in Grammäquival./Liter	8	11	12	13	14	15	16	17
Spez. Gew. der Schwefelsäure bei gew. Temp.	1,236	1,316	1,341	1,367	1,392	1,418	1,443	1,468
Höchstwert der Stromausbeute in %	38,8	65,0	68,1	73,0	73,8	76,4	74,2	73,4
Mittlere Stromausbeute bis zum Nullwert in %	18,9	28,8	32,5	33,6	33,3	33,9	32,6	28,7
g aktiver O auf 100 ccm beim Nullwert der Stromausbeute	2,53	2,86	2,24	2,18	1,68	1,60	1,26	1,29
Davon als CAROsche Säure: g	0,91	0,90	1,09	1,14	1,14	1,14	1,05	1,07
Davon als CAROsche Säure: %	36,0	31,5	48,6	52,0	68,8	71,5	83,4	83,2
Als Wasserstoffsuperoxyd %	0,0	0,0	0,0	Spur	Spur	1,0	2,5	3,7
Strommenge aufgewandt bis zur Stromausbeute Null in Amp.-Stunden	38	27	20,5	19,3	15	14	> 12	13,5

Es gibt also eine mittlere Schwefelsäurekonzentration, bei welcher ein Höchstwert der Konzentration an aktivem Sauerstoff und eine etwas höher gelegene, bei der ein Höchstwert der Stromausbeute zu gewinnen ist[2]); die Lage dieser Optima ist nach den Versuchsbedingungen etwas wechselnd zwischen Säuren vom spez. Gew. 1,30 bis 1,45.

Die Erklärung dieses eigenartigen Verhaltens[3]) ergibt sich daraus, daß die CAROsche Säure, ähnlich wie Wasserstoffsuperoxyd (S. 348), aber zum Unterschiede

[1]) H. ANDERS a. a. O., S. 35.
[2]) K. ELBS und O. SCHOENHERR, Z. Elektroch. **1**, 471 (1895); E. MUELLER und H. SCHELLHAAS, ebenda **13**, 260 (1907).
[3]) E. MUELLER und H. SCHELLHAAS a. a. O., S. 261 ff.

von der Ueberschwefelsäure, durch anodischen Sauerstoff zerstört wird, indem sie durch ihn im Sinne der Gleichung

$$H_2SO_5 + O \rightarrow H_2SO_4 + O_2 \quad (1)$$

zu Schwefelsäure reduziert wird, während sich Sauerstoffgas entwickelt. Durch diesen Vorgang erfährt die Anode die oben erwähnte zunehmende Depolarisierung, deren Betrag aber auch im Höchstfall 0,1 Volt noch nicht erreicht[1]).

Die anodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse stärkerer Schwefelsäurelösungen sind somit folgende: Anfangs treten an der Anode nebeneinander nur die Vorgänge auf:

$$4\,OH' + 4\oplus \rightarrow O_2 + 2\,H_2O \quad (2)$$

$$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O \quad (3a)$$

$$2\,HSO_4' + O + H_2O \rightarrow H_2S_2O_8 + 2\,OH' \quad (3b)$$

Der Vorgang (2) der Sauerstoffentwicklung steigert das Potential der glatten Platinanode und beschleunigt damit Vorgang (3b), erhöht somit die Stromausbeute an Ueberschwefelsäure. Indem deren Konzentration ansteigt, unterliegt sie in der Lösung mit zunehmender Geschwindigkeit dem chemischen Vorgange der Verseifung zu Caroscher Säure:

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4, \quad (4)$$

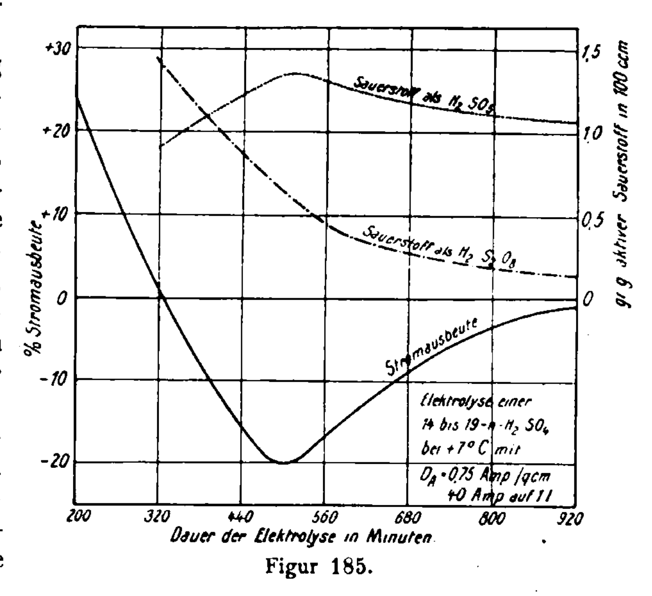
und diese veranlaßt alsdann in dem Maße, wie ihre Konzentration steigt, daß immer stärker der anodische Vorgang (1) sich den Vorgängen (2) und (3b) beigesellt. Dadurch wird die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff vermindert, und zwar nicht nur unmittelbar durch das Wiederverschwinden von vorher entstandenem aktiven Sauerstoff und durch den verminderten Umfang von (3b), sondern auch mittelbar dadurch, daß Vorgang (1), entsprechend der ihn begleitenden Depolarisation, dem durch Vorgang (2) bedingten Potentialanstieg entgegenwirkt, also Vorgang (3b) noch besonders verlangsamt. Je rascher Vorgang (4) bei gegebener Konzentration der $H_2S_2O_8$ verläuft, je höher also die Konzentration der benutzten Schwefelsäure ist, desto schneller müssen diese die Stromausbeute vermindernden Einflüsse der Caroschen Säure wirksam werden, wie es ja den durch Fig. 184 veranschaulichten Tatsachen entspricht. Im Verlauf der Elektrolyse wird also Vorgang (3b) immer mehr zurück- und Vorgang (1) immer mehr hervortreten. Beansprucht schließlich Vorgang (1) ebensoviel Sauerstoff wie Vorgang (3b), so wird gleichviel aktiver Sauerstoff erzeugt wie zerstört, die Menge des aktiven Sauerstoffs in der Lösung wird nicht mehr vermehrt: die augenblickliche Stromausbeute hat den Wert Null erreicht. Dieser Zustand ist bei gegebener Stromdichte und Temperatur nur bestimmt durch das in der Anodennähe herrschende Konzentrationsverhältnis von Schwefelsäure und Caroscher Säure.

Ist die dementsprechende Konzentration der Caroschen Säure in der Anodenlösung durch den langsam fortschreitenden Vorgang (4) erreicht, so braucht keineswegs die vorher angesammelte Menge der Ueberschwefelsäure so weit schon verschwunden zu sein, daß sie nur mit derjenigen Geschwindigkeit H_2SO_5 nachbildet, mit der diese an der Anode verbraucht wird. Zwischen beiden Geschwindigkeiten besteht keine Abhängigkeit, und in der Tat ist auch, wie aus der vorstehenden Uebersicht erhellt, im Augenblick der Stromausbeute Null immer noch reichlich $H_2S_2O_8$ vorhanden und vermehrt noch weiter nach (4) die Konzentration der H_2SO_5. Dadurch wächst der auf Vorgang (1) entfallende Stromanteil

[1]) H. v. Ferber, Dissert. Dresden 1913, S. 57 ff.

immer noch weiter, während der auf (3b) entfallende noch weiter abnimmt. Das führt dahin, dach nachdem die Stromausbeute Null an aktivem Sauerstoff erreicht ist, und die anodische Sauerstoffentwicklung den der Stromstärke entsprechenden Umfang angenommen hat, im weiteren Verlaufe der Elektrolyse die Konzentration an aktivem Sauerstoff durch Entwickelung von gasförmigem Sauerstoff immer noch abnehmen, die Stromausbeute also negativ, und demgemäß die anodische Sauerstoffentwicklung größer werden muß, als der Stromstärke äquivalent wäre, weil Vorgang (1) auf 1 vom Strome geliefertes Atom Sauerstoff deren 2 entwickelt. Durch diese Vorgänge nimmt die Konzentration an Ueberschwefelsäure immer mehr ab, und damit auch die Geschwindigkeit von Vorgang (4), also auch die Geschwindigkeit der Nachlieferung der Caroschen Säure; dadurch geht Vorgang (1) allmählich wieder zurück, und damit auch der negative Betrag der Stromausbeute. Schließlich nähern sich die Erscheinungen einem stationären Zustande, in welchem gleich viel $H_2S_2O_8$ nach (3b) erzeugt wie nach (4) in H_2SO_5 verwandelt wird, und zugleich ebensoviel H_2SO_5 wie nach (4) gewonnen durch (1) zerstört wird. Praktisch erreicht wird dieser Endzustand nur sehr langsam, da die Ionenwanderung und die anodische Sauerstoffentwicklung fortdauernd die Konzentration der Schwefelsäure steigern, und dadurch Vorgang (3b), aber wohl noch mehr Vorgang (4) und somit auch Vorgang (1) befördert wird.

Die Kurven der Fig. 185[1]) mögen zur Kennzeichnung der nach Ueberschreiten des ersten Nullwertes der Stromausbeute eintretenden Erscheinungen dienen; bei ihr wurden 60 ccm anfangs 14,1-n-H_2SO_4 bei + 7″ mit 2,4 Ampere, d. h. 0,75 Amp./qcm elektrolysiert. Am Schluß des Versuches war die Anodenlösung durch H_2SO_4 19,3-n. Man erkennt, wie auch nach Ueberschreiten des ersten Nullwertes der Stromausbeute die Konzentration der Caroschen Säure auf Kosten der der Ueberschwefelsäure noch zunimmt, wie sie zugleich mit der negativen Stromausbeute ihren Höchstwert erreicht und für den zweiten Nullwert der Stromausbeute etwa der Konzentration wieder zustrebt, bei dem jene den ersten Nullwert durchschritt. Die Konzentration der Ueberschwefelsäure hingegen geht für den stationären Zustand auf viel kleinere Beträge zurück, als sie beim ersten Nullwert besaß.



Figur 185.

Aus diesen Ausführungen folgt, daß die äußeren Bedingungen der Elektrolyse deren Verlauf in dem Sinne beeinflussen werden, wie ihre Aenderung auf die Geschwindigkeit vor allem der Vorgänge (3b) und (4) einwirkt; Vorgang (1) ist ja erst von (4) abhängig; seine Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen ist auch noch wenig erforscht. Die aus der Uebersicht auf S. 841 hervortretende Tatsache, daß beim ersten Nullwert der Stromausbeute auch bei wechselnder Konzentration der Schwefelsäure die Konzentration der Caroschen Säure wenig veränderlich ist, läßt vermuten, daß Vorgang (1) von der Konzentration der Schwefelsäure nicht stark beeinflußt wird. In erster Annäherung darf man wohl

[1]) Nach H. v. Ferber, Dissert. Dresden 1913, S. 47.

schließen, daß, je mehr (3b) begünstigt und (4) benachteiligt ist, um so größere Konzentrationen an aktivem Sauerstoff mit um so besserer Stromausbeute zu erhalten sind. Die Steigerung der Konzentration der Schwefelsäure begünstigt (3b) wie (4); in etwas verdünnterer Säure waltet der erstere Einfluß vor; mit immer weiter steigender Konzentration wird aber offenbar dieser immer geringer, und da die Beschleunigung von (4) durch die Schwefelsäure mit deren Konzentration regelmäßig zunimmt, überwiegt in stärkerer Säure der zweite Einfluß. Daraus folgt, daß mittlere Konzentrationen der Schwefelsäure für die Anreicherung an aktivem Sauerstoff am günstigsten sein müssen. Eine Erhöhung der Stromdichte befördert durch Steigerung des Anodenpotentials Vorgang (3b); andererseits wird dadurch aber die dicht an der Anode herrschende Konzentration der $H_2S_2O_8$ gesteigert und damit (4) hier begünstigt. Je größer unter den sonstigen Bedingungen der Elektrolyse die Geschwindigkeit von (4) ist, um so mehr muß letzteres Moment für das Herabgehen von Stromausbeute und Konzentration an aktivem Sauerstoff ins Gewicht fallen; es wird also auch für den Einfluß der Stromdichte ein Optimum geben, welches bei um so niedrigeren Werten von D_A liegen muß, je höher die Schwefelsäurekonzentration ist; die Uebersicht auf S. 839 bestätigt dies. Da bei der Oxydation der Schwefelsäure ein Zusammenwirken der Geschwindigkeiten eines elektrochemischen und eines rein chemischen Vorganges für das Ergebnis der Elektrolyse bestimmend ist, wird dieses auch hier wieder (vgl. S. 600) von der Stromkonzentration abhängig sein[1]), und zwar, da hier der rein chemische Vorgang der schädliche ist, von deren Steigerung günstig beeinflußt werden: je größer die Stromkonzentration ist, um so schneller kann sich die Konzentration der Ueberschwefelsäure anreichern, während für ihre Umwandlung in Carosche Säure weniger Zeit bleibt. Da aber diese wieder mit der Konzentration der $H_2S_2O_8$ an Geschwindigkeit zunimmt, muß die durch Aenderung der Stromkonzentration erreichbare Vermehrung der Konzentration des aktiven Sauerstoffs langsamer geschehen als jene Aenderung.

Während die Wirkung von Säurekonzentration, Stromdichte und Stromkonzentration als die Resultierende zweier einander entgegenstrebenden Momente sich zeigt, ist der Einfluß einer Aenderung der Temperatur auf die Oxydation der Schwefelsäure ein eindeutiger; denn ihre Verminderung steigert das Anodenpotential, begünstigt also die Ueberschwefelsäurebildung und vermindert die Geschwindigkeit der Umwandlung in Carosche Säure, wirkt also ausschließlich günstig. Darum hat man in der Tiefhaltung der Elektrolyttemperatur das wirksamste Mittel, um die anodische Oxydation der Schwefelsäure möglichst weit zu führen. Da andererseits die günstigen Momente, hohe Stromdichte und Stromkonzentration, auf Steigerung der Elektrolyttemperatur hinwirken, und zwar um so mehr, als die in Betracht kommenden Schwefelsäurekonzentrationen schon weit über der der Höchstleitfähigkeit entsprechenden liegen, so bedarf es gründlicher Kühlung des Elektrolyten, um den Einfluß jener Arbeitsbedingungen ohne schädliche Nebenwirkungen hervortreten zu lassen. Am wirksamsten geschieht dies, wenn man außer einer Kühlvorrichtung im Elektrolyten auch eine hohle Anode anwendet (vgl. S. 694) und während des Betriebes von einem geeigneten Kühlmittel durchfließen läßt[2]). Dabei kann allerdings die schon früher (S. 347 u. 426) erwähnte sperrende Schicht, vermutlich von Platinsulfat, störend auftreten; sie zeigt sich bei um so kleinerer Stromdichte, je kälter die Anodenoberfläche und je höher die Konzentration der Schwefelsäure wird, z B. in 15-n-H_2SO_4 bei $+6^{\circ}$ oberhalb $D_A = 1{,}0$ Amp./qcm; bei Benutzung einer gekühlten Anode ist also

[1]) D. R. P. 173 977 (1905); E. Mueller und R. Emslander, Z. Elektroch. **18**, 752 (1912); H. von Ferber, Dissert. Dresden 1913.

[2]) D. R. P. 237 764 (1909).

die sonst bei der technischen Anwendung von Platinanoden übliche hohe Strombelastung derselben unstatthaft [1]).

Die Wirkung der einzelnen Arbeitsbedingungen sind aus folgender Zusammenstellung [2]) ersichtlich; die in ihr angeführten Versuche wurden bis nahe zum ersten Nullwert der Stromausbeute durchgeführt.

Art der Anode und der Kühlung	Platindraht; Kühlung der Anodenlösung mit Leitungswasser von 10°				Hohles Platinrohr; Kühlung der Anode und auch des Anodenraumes durch Eiswasser			
Konzentration der H_2SO_4	12-*n* (spez. Gew. 1,341)		15-*n* (spez. Gew. 1,418)		12-*n*		15-*n*	
D_A in Amp./qcm	2,0	2,0	2,0	2,0	0,67	2,0	0,33	0,67
Stromkonzentration in Amp./Liter .	27,5	55	27,5	55	55	55	27,5	55
Temperatur	15,3°	11,2°	14,3°	16,4°	3,6°	9,8°	3,1°	4,0°
Mittlere Stromausbeute in % . . .	32,5	35,0	33,9	35,1	37,1	35,4	39,8	38,9
g akt. *O* in 100 ccm	2,44	3,85	1,60	1,70	4,83	3,62	2,91	3,68

Daß die Innehaltung einer tunlichst niedrigen Temperatur für die Gewinnung möglichst stark an aktivem Sauerstoff angereicherter Lösungen in erster Linie von Bedeutung ist, erkennt man aus diesen Werten. Als gut miteinander vereinbare Arbeitsbedingungen erscheinen: $D_A = 0{,}67$ Amp./qcm, Stromkonzentration 55 Amp./l und 3 bis 4 C. Damit sind zu erhalten [3]):

	in 12-*n*-H_2SO_4	in 15-*n*-H_2SO_4
bis zum ersten Nullwert der Stromausbeute	48 bis 50 g mit 37 %	37 g akt. *O* in 1 l 39 % mittlerer Stromausbeute
bis zur gerade eintretenden Stromausbeute von 50 %	26 g mit 58 %	24 g akt. *O* in 1 l 66 % mittlerer Stromausbeute.

1 l 12-*n*-H_2SO_4 kann nach: $6\,H_2SO_4 + 3\,O \rightarrow 3\,H_2S_2O_8 + 3\,H_2O$ 3 Atome Sauerstoff = 48 g in aktiver Form aufnehmen, also die bis zur Stromausbeute Null erreichbare Menge. Dabei müßte die Acidität der Lösung auf 6-*n*- herabgehen; tatsächlich aber betrug sie am Ende des Versuches infolge der Einwanderung von HSO_4' und der Sauerstoffentwickelung 12,6-*n*, d. h. neben den entstandenen 3 Mol $H_2S_2O_8$ befanden sich noch etwa ebensoviel Mol H_2SO_4 in der Lösung. Auch unter den für die Anreicherung der $H_2S_2O_8$ günstigen Umstände kommt man nicht zu reiner $H_2S_2O_8$-Lösung; wenn die HSO_4'-Einwanderung ausbliebe, würde bei immer weiter sinkender H_2SO_4-Konzentration die Stromausbeute so weit herabgehen, daß das Ergebnis bezüglich des Reinheitsgrades der erzielten Säurelösung kaum wesentlich günstiger wäre.

Die oben angeführten Werte sind nur mit besonderen Kühlvorrichtungen und an verhältnismäßig großen Platinanoden zu erhalten, also nicht ohne beträchtliche Kosten. Man hat versucht, die hierfür allein verantwortliche Entstehung der Caroschen Säure dadurch unschädlich zu machen, daß man Reduktionsmittel der Anodenlösung zuführt, die nur auf Carosche Säure, aber nicht auf Ueber-

---

[1]) K. Elbs und O. Schoenherr, Z. Elektroch. 1, 468 (1895); K. Anders, Dissert. Dresden 1913, S. 55.

[2]) Nach K. Anders, Dissert. Dresden 1913, S. 41, 61 und 69.

[3]) Vgl. hierzu D. R. P. 237 764.

schwefelsäure einwirken. Schwefeldioxyd ist ein solches. Leitet man dieses in dem Maße, wie sich Carosche Säure bildet, an die Anode, so kann man allerdings Vorgang (1) und seine depolarisierende Wirkung ausschalten und eine dauernde Zunahme der anodischen Polarisation erreichen[1]; jedoch wird der als H_2SO_5 vorhandene aktive Sauerstoff zerstört. Da ferner $H_2S_2O_8$ in dem Maße, wie ihre Konzentration wächst, immer rascher in H_2SO_5 übergeht, muß auch bei dieser Arbeitsweise die Stromausbeute auf den Nullwert herabgehen, und es darf als zweifelhaft bezeichnet werden, ob dabei immer eine stärkere Anreicherung an aktivem Sauerstoff als ohne Zufuhr von SO_2 zu erreichen ist. Nur in etwas schwächerer Schwefelsäure wäre das vielleicht zu erhoffen.

Weit günstiger für die Erzielung guter Stromausbeuten und hohen Reinheitsgrades als bei der Elektrolyse stärkerer Schwefelsäurelösungen liegen die Verhältnisse bei der anodischen Oxydation von Sulfatlösungen, sofern deren Kationen für diesen Vorgang günstig sind. Ein Salz dieser Art ist, wie wir oben schon sahen, das Ammoniumsulfat. Da auch hier eine möglichst hohe Konzentration der Anionen für gute Stromausbeute wichtig ist, und Ammoniumsulfat durch hohe Löslichkeit ausgezeichnet ist, so eignet sich dieses Salz ganz besonders zur Darstellung von Persulfat. Dazu kommt als weiterer wertvoller Umstand, daß Ammoniumpersulfat erheblich schwerer löslich ist als das Sulfat, das Reaktionsprodukt also ohne weiteres kristallisiert und in beträchtlichem Reinheitsgrade gewonnen werden kann. Bei $D_A = 0{,}2$ Amp./qcm und 15 bis 20° verläuft die anodische Oxydation, wenn man von einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung ausgeht, mit einer Stromausbeute von etwa 82%. Trennt man von Zeit zu Zeit das auskristallisierte Persulfat von der Lösung ab, ehe deren Sulfatkonzentration zu weit gesunken ist, und sättigt die Mutterlauge wieder mit Ammoniumsulfat, so kann man große Mengen festen Persulfats von mehr als 95% Reinheit mit der erwähnten günstigen Stromausbeute herstellen. Dazu ist freilich der Ausschluß der kathodischen Reduktion erforderlich. Die Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch ein Tondiaphragma[2]) bedingt einen erheblichen Spannungsaufwand; sie läßt sich aber, wie oben erwähnt, vermeiden durch Zusatz von 0,2% Kaliumchromat zum Elektrolyten[3]) oder auch durch Umwickeln der Kathode mit Asbestgewebe. Da unter diesen Umständen Anoden- und Kathodenlösung sich immer wieder vermischen, ist zu berücksichtigen, daß durch den Oxydationsvorgang die anfangs neutrale Sulfatlösung alkalisch wird: $2(NH)_2SO_4 + O + H_2O \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + 2NH_4OH$. Da aber das Auftreten alkalischer Reaktion der Persulfatbildung stark entgegenwirkt, dafür aber das freie Ammoniak anodisch reichlich zu Stickstoff oxydiert würde, muß dem Elektrolyten die entsprechende Menge freier Säure zugefügt werden. Arbeitet man mit Chromatzusatz, so muß, weil dieser in einer Lösung, die durch Bisulfat stärker als 1,0-normal-sauer ist, unwirksam wird, der Säurezusatz so vorgenommen werden, daß man nur in dem Maße, wie die Persulfatbildung fortschreitet, konzentrierte Schwefelsäure dem gut bewegten Elektrolyten zutropfen läßt.

Auch das Kaliumpersulfat ist viel schwerer löslich als das Kaliumsulfat und scheidet sich aus starken Lösungen dieses Salzes so weitgehend ab, daß die darin verbleibende Persulfatmenge bei sehr hoher kathodischer Stromdichte nur ganz unbedeutende Stromverluste durch Reduktion veranlaßt. Da Kaliumbisulfat viel leichter löslich ist als das neutrale Sulfat und auch die bei diesem erforderliche, andauernde Ansäuerung unnötig macht, stellt man das Kaliumpersulfat

[1]) E. Mueller und H. Schellhaas a. a. O., S. 265.
[2]) K. Elbs, Journ. prakt. Ch. 48, 185 (1893).
[3]) E. Mueller und O. Friedberger, Z. Elektroch. 8, 230 (1912). Eine Apparatur zur Durchführung des Verfahrens im größeren Laboratoriumsmaßstabe s. K. Anders, Dissert. Dresden 1913, S. 104.

zweckmäßig durch Elektrolyse einer gesättigten Bisulfatlösung ohne Diaphragma dar und erhält es dann bei $D_A = 0,5$ Amp./qcm mit einer mittleren Stromausbeute von 35 %[1]). Sehr wesentlich gesteigert werden kann dieser Betrag noch durch Zusatz von Flußsäure[2]) zum Elektrolyten, wobei darauf zu achten ist, daß die Anode ideal glatt bleibt und sich nicht mit einer Persulfatkruste umkleidet, welche die Einwirkung der Fluorionen auf das Anodenpotential stört. Auch kleine Mengen von Chlorionen können im gleichen Sinne günstig wirken.

Aehnlich dem Kaliumsalz können auch die Persulfate von Rubidium und Caesium unmittelbar durch Elektrolyse gewonnen werden[3]).

Schwieriger gestaltet sich die Herstellung des Natriumpersulfats, da einerseits, wie oben schon bemerkt, die Stromausbeute des Oxydationsvorganges bei ihm eine ungünstige, andererseits seine Löslichkeit in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine erheblich größere ist als die des Sulfats. Man kann allerdings auch hier die in 1- bis 2-*n*-saurer gesättigter Natriumsulfatlösung nur etwa 10 % betragende Stromausbeute durch Zusatz von Flußsäure auf 40 bis 50 % bei $D_A = 0,2$ Amp./qcm und 15 bis 17° steigern[4]), zu einer Gewinnung festen Persulfats aber auf diesem Wege nicht gelangen. Das ist aber möglich, wenn man durch Benutzung etwas stärkerer Schwefelsäure die Konzentration der der Oxydation unterliegenden Anionen und damit die Stromausbeute der Persulfatbildung erhöht, und zugleich, wie sich gezeigt hat, die Löslichkeit des Natriumpersulfats vermindert[5]). Freilich bleiben auch hier nicht unbeträchtliche Konzentrationen an Ueberschwefelsäure in Lösung, die durch ihren Uebergang in Caroschc Säure die Stromausbeuten ungünstig beeinflussen müssen. Hier aber kann man mit Erfolg das oben erwähnte Mittel der Beseitigung der Caroschen Säure durch Zugabe geeigneter Reduktionsmittel anwenden, da ja die im Elektrolyten auftretende Konzentration an Ueberschwefelsäure, also auch die Bildungsgeschwindigkeit der Caroschen Säure, eine begrenzte ist und nicht mehr wächst, sobald das Natriumpersulfat sich auszuscheiden beginnt. Man braucht dann nur SO_2 in dem Maße einzuleiten oder HCl zuzusetzen, als diese Konzentration der Ueberschwefelsäure in Carosche Säure übergeht, um z. B. in einer mit Natriumsulfat gesättigten 30prozentigen Schwefelsäure festes Natriumpersulfat mit etwa 77 % Stromausbeute in längerem Versuche herzustellen[6]). Allerdings ist das aus starker Schwefelsäure sich ausscheidende Natriumpersulfat so fein verteilt, daß seine Trennung von der Lösung Schwierigkeiten bietet.

Es erscheint daher günstiger, die Persulfate des Kaliums und Natriums aus dem des Ammoniums herzustellen und so die günstige Stromausbeute, mit der dieses Salz so leicht zu erhalten ist, auch auf jene Persulfate zu übertragen. Die geringe Löslichkeit des Kaliumpersulfats gestattet, es durch einfaches Einrühren der äquivalenten Menge gepulverten Kaliumsulfats in eine bis zur Sättigung mit Persulfat elektrolysierte Ammoniumsulfatlösung abzuscheiden; unterwirft man die auf solche Weise an Ammonsulfat wieder angereicherte Lösung aufs neue der Elektrolyse, setzt dann wieder mit K_2SO_4 um usf., so kann man immer wieder allen vom Strom erzeugten Persulfatsauerstoff in Gestalt sehr reinen Kaliumsalzes zur Abscheidung bringen[6]). Benutzt man dabei als Kaliumsalz das leicht lösliche Kaliumbisulfat, so kann man zugleich der Lösung die erforderliche Ansäuerung erteilen.

Etwas umständlicher gestaltet sich die Umsetzung des Ammoniumpersulfats in das Natriumsalz. Man setzt dazu das feste Ammoniumsalz mit 50prozentiger

---

[1]) E. Mueller und O. Friedberger a. a. O.
[2]) E. Mueller, Z. Elektroch. **10**, 776 (1904).
[3]) A. R. Forster und E. F. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 934 (1899).
[4]) Consortium fuer Elektrochemische Industrie und E. Mueller, D. R. P. 172 508 (1904).
[5]) E. Mueller und H. Schellhaas, Z. Elektroch. **13**, 275 (1907); vgl. auch Consortium fuer Elektrochemische Industrie D. R. P. 173 977 (1905).
[6]) A. Pietzsch und G. Adolph, D. R. P. 243 366 (1909).

Natronlauge in ganz geringem Ueberschuß unter schwachem Erwärmen um, führt das frei werdende Ammoniak durch einen Luftstrom in Schwefelsäure über und vollendet die Austreibung des Ammoniaks, indem man die Lösung unter vermindertem Druck destilliert. Dabei kristallisiert aus ihr das Natriumpersulfat in glänzenden Blättchen als $Na_2S_2O_8$, $2H_2O$ aus[1]).

Die Persulfate werden in beträchtlichen Mengen technisch dargestellt, da sie kräftige Oxydationsmittel sind und manche eigenartigen Wirkungen hervorrufen. Kennzeichnend hierfür ist unter anderem ihre Fähigkeit, substituierte Phenole in Dioxybenzole zu verwandeln[2]), z. B. o-Nitrophenol in Nitrohydrochinon, oder Alizarin in Purpurin; als besonders günstig haben sich Persulfate für die Entfärbung der Seife erwiesen, und große Mengen von ihnen gehen daher in die Seifenfabrikation. Auch in der Photographie finden Persulfate zur Verbesserung zu stark entwickelter Platten Verwendung, und die Eigenschaft der Persulfate, Cerosulfat in Cerisulfat zu verwandeln[3]) oder aus Lösungen von Mangan- oder Kobaltsalzen die Superoxyde zu fällen[4]), kann zur Bestimmung oder Abscheidung dieser Elemente, z. B. zur Ausfällung des Kobalts aus Nickellösungen, dienen.

Vor allem aber bieten die Ueberschwefelsäure und ihre Salze darin eine wichtige Anwendungsmöglichkeit, daß sie unschwer in Wasserstoffsuperoxyd überzuführen sind, so daß ihre Darstellung eine mittelbare elektrolytische Gewinnung dieser wichtigen Verbindung bedeutet, welche mit den älteren Darstellungsverfahren sehr wohl den Wettbewerb aufzunehmen vermag.

Zur Ueberführung des Persulfatsauerstoffs in Wasserstoffsuperoxyd bedarf es, wie oben dargelegt, der verseifenden Wirkung starker Schwefelsäure auf freie Ueberschwefelsäure. Man kann dazu die durch Elektrolyse stärkerer Schwefelsäure erhaltene Lösung von Ueberschwefelsäure und Caroscher Säure benutzten; durch Destillation unter vermindertem Druck kann man das durch die Erwärmung dieser Lösung entstehende Wasserstoffsuperoxyd zusammen mit erheblichen Anteilen des Wassers der Lösung übertreiben und auffangen[5]).

Selbst unter den für die Anreicherung an aktivem Sauerstoff in Schwefelsäure günstigsten Bedingungen kommen nach vollständiger Umwandlung der Ueberschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol H_2O_2 mindestens 13 Mol H_2O, und zwar bei einer Stromausbeute von 37%. Will man diese höher halten, so wird das Verhältnis noch weit ungünstiger. Da Wasser viel leichter destilliert als Wasserstoffsuperoxyd, erhält man bei der gewöhnlichen Vacuumdestillation solcher Lösungen große Teile des Wasserstoffsuperoxyds nur als ziemlich verdünnte Destillate. Der Rest des Superoxyds sammelt sich freilich in der immer konzentrierter werdenden Schwefelsäure an und könnte bei weiterer Destallation in Gestalt konzentrierterer Lösung abdestilliert werden, wenn nicht bei der hierfür auch bei stark vermindertem Drucke erforderlichen Temperatur von über 90° bis 100° die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in (ozonhaltigen) Sauerstoff und Wasser nicht bereits lebhafter wurde. Ohne weiteres tritt diese Zersetzung freilich noch nicht in erheblichem Maße auf; aber bei der Elektrolyse der Schwefelsäure gehen stets ganz kleine Mengen Platin in den Elektrolyten über und wirken hier — vielleicht mit noch anderen aus den Gefäßen stammenden Stoffen — als Katalysatoren auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds stark beschleunigend ein. Daher ist es im Interesse der Erhaltung des Wasserstoffsuperoxyds erforderlich, daß man jede Ueberhitzung bei der Vacuumdestillation vermeidet; dies gelingt, wenn man diese unter zeitweisem

---

1) K. Anders, Dissert. Dresden 1913, S. 108.
2) K. Elbs, Z. angew. Ch. 1897, S. 195.
3) Vgl. G. v. Knorre, Z. angew. Ch. 1897, S. 717.
4) Vgl. A. Coehn und E. Salomon, D. R. P. 110615 (1899).
5) Consortium fuer Elektrochemische Industrie, D. R. P. 199958 (1905); 217539 (1905).

Zusatz von etwas Wasser durchführt, was natürlich zur Folge hat, daß das gesamte Destillat eine verhältnismäßig verdünnte H_2O_2-Lösung wird (günstigenfalls im Mittel etwa 5prozentig). Aber auch bei solcher Maßnahme können sich die Katalysatoren noch sehr störend bemerkbar machen, wenn man dieselbe Schwefelsäure für erneute Gewinnung von aktivem Sauerstoff mehrfach wiederbenutzt, die Konzentration der Katalysatoren also allmählich sich steigert[1]). Dann steigen die Destillationsverluste an aktivem Sauerstoff dauernd an. Will man also die bekannte Gewinnungsart des Wasserstoffsuperoxyds, es aus seinen Lösungen im Vacuum abzudestillieren, auf die verseiften Lösungen von Ueberschwefelsäure im technischen Maße anwenden, so gilt es zwei Probleme zu lösen: die Störungen der Katalysatoren unschädlich zu machen, und die Destillation so zu leiten, daß man verkäufliche, konzentriertere H_2O_2-Lösungen unmittelbar gewinnt. Beides scheint auf Wegen, die der Oeffentlichkeit nicht bekannt sind, in befriedigendem Maße gelungen zu sein[2]), da das Verfahren seit längerer Zeit in einer vom Consortium für Elektrochemische Industrie gegründeten Anlage in Weißenstein im Großen betrieben wird.

Einen anderen Weg haben A. Pietzsch und G. Adolph[3]) eingeschlagen, um Persulfatsauerstoff in Wasserstoffsuperoxyd überzuführen: sie gehen dazu vom festen Kaliumpersulfat aus. Aus der Lösung des Ammoniumpersulfats kristallisiert, erwies es sich auch bei häufiger Wiederbenutzung des gleichen Elektrolyten in größeren Laboratoriumsversuchen[4]) als so weitgehend frei von schädlichen Katalysatoren, daß es bei der Vacuumsdestillation mit Schwefelsäure nur ganz geringe Verluste an H_2O_2 gab. Die Benutzung des festen Persulfats bietet aber noch den besonderen Vorteil, daß man bei seiner Umwandlung in H_2O_2 ganz unabhängig wird von den Bedingungen, unter denen die Elektrolyse vor sich ging, ganz im Gegenteil zu den Lösungen der Ueberschwefelsäure. Diese Umwandlung kann bei dem festen Salz in sehr einfacher Weise zu einem vorteilhaften Ergebnis geführt werden. Da nämlich bei der Verseifung von Ueberschwefelsäure immer Schwefelsäure entsteht, die immer aufs neue aus Persulfat Ueberschwefelsäure in Freiheit setzen und zur Verseifung bringen kann genügt es, einer gegebenen Menge Persulfat nur eine beschränkte Menge Schwefelsäure zuzusetzen, um seine Umwandlung in Wasserstoffsuperoxyd durchzuführen, sofern man nur für die Zufuhr des zur Verseifung notwendigen Wassers sorgt. Dessen Menge und damit die in das Destallat gelangende Wassermenge zu regeln, hat man jetzt in der Hand. Es hat sich gezeigt, daß es genügt, das Persulfat mit nur so viel Schwefelsäure vom spez. Gew. von etwa 1,5 zu versetzen, daß die oberen Schichten des Salzes im Destillationsgefäß in einen Brei übergehen. Die diesen durchtränkende Lösung wird dann schon bei mäßigem Erhitzen schnell sehr reich an aktivem Sauerstoff, z. B. $H_2O_2 : H_2O = 1:3$ bis $1:4$. Des weiteren ergab sich, daß, wenn man im Destillationsgefäß stark verminderten Druck erzeugt, nachdem einmal durch Wasserdampf der Brei auf etwa 75 bis 80° erhitzt war, es genügt, weiter einen langsamen Dampfstrom einzuleiten, um ohne

---

[1]) W. Reichel, Dissert. München 1912, S. 72ff; K. Anders a. a. O., S. 73 ff.

[2]) Ob der durch D. R. P. 217538 (1905) angezeigte Weg, den Elektrolyten von Spuren von Platin zu befreien, in dieser Richtung führt, ist zweifelhaft; viel wahrscheinlicher bezeichnet D. R. P. 249893 in der darin beschriebenen Form der Durchführung der Destillation einen gangbaren Weg; es ist ja eine verbreitete Erfahrung, daß wenn man zersetzliche Stoffe erwärmen muß, dies in schonsamster Weise geschieht, wenn man jeweils nur kleine Mengen von ihnen der Wärmequelle aussetzt, um sie so rasch wie möglich auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Es ist also zweckmäßig, wie es das genannte Patent vorsieht, immer nur kleine Mengen der Lösung in dünner Schicht rasch durch den Erhitzungsraum strömen zu lassen. Außerdem käme für die Gewinnung stärkerer H_2O_2-lösungen fraktioniertes Niederschlagen der Dämpfe vielleicht in Betracht.

[3]) A. Pietzsch und G. Adolph, D. R. P. 241702 (1909); 256148 (1910); 293087 (1912).

[4]) K. Anders, a. a. O., S. 107, 109 u. ff.

äußere Wärmezufuhr mit Hilfe der Reaktionswärme die zur Destillation erforderliche Temperatur von 70 bis 75° aufrecht zu erhalten und das Wasserstoffsuperoxyd mit sehr guter Ausbeute zu gewinnen und zwar zum großen Teile als etwa 30prozentige Lösung. Der aus Kaliumbisulfat bestehende Destillationsrückstand wird dann zum Umsetzen des durch Elektrolyse erzeugten Ammoniumpersulfats wieder benutzt und so in Kaliumpersulfat zurückverwandelt.

Die hierbei sich abspielenden Vorgänge sind, wenn wir von der CAROschen Säure absehen, folgende:

$$K_2S_2O_8 + 2\,H_2SO_4 \rightarrow 2\,KHSO_4 + H_2S_2H_8$$
$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + H_2O_2$$

Insgesamt ergibt dies:

$$K_2S_2O_8 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,KHSO_4 + H_2O_2.$$

Die Schwefelsäure spielt also bei dem Vorgang nur die Rolle eines Katalysators; es genügt daher, sie nur in untergeordneter Menge anzuwenden. Zieht man hierzu noch die Vorgänge bei der Bildung des Kaliumpersulfats in Betracht:

$$2\,(NH_4)_2SO_4 + O + H_2O \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + 2\,NH_4OH$$
$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2\,NH_4OH + 2\,KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_8 + 2\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2O$$

also insgesamt

$$2\,KHSO_4 + O \rightarrow K_2S_2O_8 + H_2O,$$

so erkennt man, daß die Gleichung

$$H_2O + O \rightarrow H_2O_2$$

die bei den Vorgängen verschwindenden und entstehenden Stoffe vollständig umfaßt, es sich also um eine mittelbare elektrolytische Oxydation des Wassers handelt, welche unmittelbar wegen der gegenseitigen Reduktion des Wasserstoffsuperoxyds und der Sauerstoffbeladungen des Platins nicht durchführbar ist[1]). Die Vorgänge sind auch in der Tat sehr annähernd nach diesem idealen Schema zu verwirklichen, da die Verseifung des Persulfats und die Abdestillation des Wasserstoffsuperoxyds unter den genannten Bedingungen jede mit etwa 95% Materialausbeute durchführbar sind. Man kann so auf 1 Kilowattstunde 90 g H_2O_2 in 20prozentiger Lösung bei technischem Großbetriebe gewinnen[2]). Bei der Verarbeitung einer auf 25 g aktiven Sauerstoff in 1 l angereicherten Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,37, wobei die Stromausbeute 58% und die Spannung 5,4 Volt betrug, konnte die Verseifung zu Wasserstoffsuperoxyd mit 96%, die ohne besondere Maßnahmen vorgenommene Destillation aber nur mit 83% Ausbeute durchgeführt

---

[1]) In sehr eigenartiger Weise fand F. HABER (Z. Elektroch. **20**, 485 [1914]) die mittelbare Oxydation der Schwefelsäure sich vollziehend, als er 11- bis 55-prozentige Schwefelsäure im stark luftverdünnten Raum der Wirkung des Stromes in solcher Weise aussetzte. daß er zwischen der Säure als Kathode und einer darüber im Gasraume befindlichen Anode einen Gleichstromlichtbogen von etwa 600 Volt übergehen ließ, wobei der Kathodenfall allein 450 Volt betrug. Dabei entstanden in der Schwefelsäure in Gestalt von $H_2S_2O_8$ und H_2SO_5 bzw. H_2O_2 Mengen an aktivem Sauerstoff, die je nach der Schwefelsäurekonzentration den 1,5- bis 5,5-fachen der nach dem FARADAYschen Gesetz zu erwartenden Mengen entsprechen. Dreht man die Pole um, so entweichen größere Mengen von Wasserstoff als die Strommenge elektrolytisch geben kann. Das führt zu der Erklärung, daß das unter dem Lichtbogen verdampfende Wasser durch dessen Energie zu einer Verbindung oxydiert wird, die mäßig verdünnte Schwefelsäure zu Ueberschwefelsäure schnell zu oxydieren vermag. Bei 75prozentiger Schwefelsäure bleibt die Erscheinung aus, da jetzt wohl die Wasserverdampfung nicht genügend ist.

[2]) A. PIETZSCH und G. ADOLPH, D. R. P. 256148 (1910).

werden, so daß auf 1 Kilowattstunde nur 56 g H_2O_2, und zwar im Durchschnitt als 5,6prozentige Lösung erhalten wurden[1]).

In der ihm von A. Pietzsch und G. Adolph gegebenen und in technischem Maße in den Elektrochemischen Werken Muenchen in Höllriegelskreuth entwickelten und hier und an anderen Stellen betriebenen Ausgestaltung stellt dieses elegante Verfahren der Wasserstoffsuperoxydgewinnung durch die Verwendung des Kaliumpersulfates ein sehr wertvolles Anwendungsgebiet dieser Verbindung und damit der technischen Elektrolyse vor.

Ganz ähnlich, wie die Ueberschwefelsäure und ihre Salze einem vom Strome erzeugten Zwangszustande entsprechen, ist es auch mit den überkohlensauren Salzen. Diese interessanten, der Formel $R_2C_2O_6$ entsprechend zusammengesetzten Körper sind zuerst von E. J. Constam und A. v. Hansen[2]) dargestellt worden. Bisher konnte nur das Kaliumperkarbonat in fester Gestalt gewonnen werden. Für seine elektrolytische Darstellung kommt vor allem seine Eigenschaft in Betracht, daß es im Wasser sehr leicht in Sauerstoff und Bikarbonat zerfällt: $K_2C_2O_6 + H_2O \rightarrow 2\,KHCO_3 + O$. Schon beim Uebergießen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur braust es auf unter Sauerstoffentwicklung. Hierzu kommt, daß Perkarbonate schon in wässeriger Lösung — also viel leichter als Persulfate — durch das Wasser unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verseift werden: $R_2C_2O_6 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,RHCO_3 + H_2O_2$.

Es können deshalb bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 0° bei der Elektrolyse von Karbonatlösungen in diesen nur verhältnismäßig kleine Mengen an aktivem Sauerstoff hergestellt werden. Die Stromausbeute, mit welcher die Oxydation erfolgt, ist bei 0° und hoher Stromdichte in 2-n-K_2CO_3-Lösung anfangs über 30%, sie geht aber bald zurück, bis sie den Wert Null erreicht hat, d. h. wenn, bei Ausschluß der Reduktion durch Chromatzusatz, das Perkarbonat die Konzentration erlangt hat, bei welcher es ebenso schnell zerfällt, wie es vom Strome erzeugt wird. Bei der Perkarbonatbildung entsteht wieder freies Alkali, wenn sie in einer Karbonatlösung ohne Diaphragma vor sich geht. Anwesende Hydroxylionen aber erniedrigen das Anodenpotential und vermindern dadurch die Ausbeute, da die Erzielung des im Perkarbonat vorliegenden Zwangszustandes wieder ein möglichst hohes Anodenpotential erfordert. Die Erfahrung hat ferner gelehrt[3]), daß die Perkarbonatbildung in Bikarbonatlösung schwächer ist als in Karbonatlösungen, vielleicht weil es wesentlich die CO_3'' sind, welche zu Perkarbonat oxydiert werden; ein mäßiger Zusatz von Bikarbonat zur Karbonatlösung verbessert aber die Ausbeute, indem er die OH'-Konzentration der Lösung vermindert.

Um diese Verbindung herzustellen, elektrolysiert man daher nur reine Karbonatlösungen, und benutzt, um die zu oxydierenden CO_3'' in möglichst hoher Konzentration anwenden zu können, das sehr leicht lösliche Kaliumkarbonat. Elektrolysiert man eine gesättigte Lösung dieses Salzes bei etwa —10° an einem spiralig um die den Kathodenraum abschließende Tonzelle gewundenen glatten Platindraht, so gelangt das vom Strome erzeugte Perkarbonat sehr bald in eine zur Sättigung der Lösung ausreichende Konzentration und fällt dann als weißes Kristallmehl aus, ohne daß erhebliche Sauerstoffentwicklung aus der gelöst bleibenden Masse eintritt. Während der Oxydation, welche unter den genannten Bedingungen mit etwa 75% Stromausbeute durchgeführt werden kann, erhält die Lösung einen Gehalt an Bikarbonat und verarmt an Karbonat. Um dauernd mit befriedigender Ausbeute größere Mengen Perkarbonat zu erzeugen,

---

1) K. Anders a. a. O., S. 90 u. 99; vgl. W. Reichel a. a. O., S. 89.

2) Z. Elektroch. **3**, 137 (1896) und **3**, 445 (1897); vgl. auch E. H. Riesenfeld und B. Reinhold, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 4377 (1909).

3) F. Salzer, Z. Elektroch. **8**, 900 (1902).

läßt man langsam frische Karbonatlösung von unten in den Anodenraum treten und die elektrolysierte, das Perkarbonat aufgeschwemmt enthaltende Lösung durch einen Ueberlauf auf eine Nutsche fließen. Das so gewonnene, ganz schwach himmelblau erscheinende Salz ist stets karbonathaltig und zeigt 87 bis 93 % Perkarbonat; rasch und gründlich getrocknet, besitzt es eine beträchtliche Beständigkeit. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel, hat aber bisher keine nennenswerte Anwendung gefunden, so daß die zeitweise aufgenommene technische Darstellung bald wieder aufgegeben worden ist.

Auch aus phosphorsauren Salzen sind durch Oxydation an Platinanoden Perphosphate[1]) erhalten worden. Wird eine tunlichst konzentrierte, etwa 2,2 Mol PO_4/l enthaltende Kaliumphosphatlösung, in der das Verhältnis $K:PO_4$ etwa 2,5 : 1 ist, bei Gegenwart von 120 g KF und 0,35 g K_2CrO_4 mit 0 02 bis 0,03 Amp./qcm bei 0° in einer Platinschale als Anode gegenüber einer sonst ungeschützten Kathode elektrolysiert, so reichern sich in der Lösung Jod abscheidende Oxydationsprodukte an. Setzt man die Elektrolyse fort, bis der Oxydationswert der Lösung auf 1,8 bis 1,9-normal gesteigen ist, so gelingt es durch vorsichtiges Abdampfen der Lösung, nach Abscheidung der Hauptmenge des unveränderten Phosphats, ein Salz kristallisiert zu gewinnen, das der Formel $K_4P_2O_8$ entspricht, das Kaliumperphosphat; es wirkt erst nach Ansäuern und auch dann nur sehr langsam auf J' ein, zeigt nicht die Reaktionen des H_2O_2, fällt nicht Magnesiamixtur, färbt aber eine sehr verdünnte $MnSO_4$-Lösung nach mehreren Stunden intensiv violett. Neben dieser Verbindung entsteht aber bei der Elektrolyse stets eine zweite, welche sofort Jod abscheidet, und bei längerem Stehen in stark saurer Lösung auch (neben Phosphorsäure) aus der Perphosphorsäure sich bildet, also sich zu dieser verhält wie die Caroshe Säure zur Ueberschwefelsäure. Obgleich es noch nicht gelungen ist, ihre Formel zu ermitteln, hat man sie im Hinblick auf die Analogie als Phosphormonopersäure bezeichnet und ihr vermutungsweise die Formel H_3PO_5 gegeben. Für die Stromausbeute an beiden Säuren ist niedrige Temperatur wieder sehr wichtig, dagegen liegt die günstigste Stromdichte ziemlich niedrig, 0,02 bis 0,03 Amp./qcm; mit steigender Stromdichte zeigt sich bei 0,03 bis 0,1 Amp./qcm ein schwaches Maximum. Mit zunehmendem Verbrauch der Phosphorsäure geht die Stromausbeute zurück, so daß eine beliebige Anreicherung des aktiven Sauerstoffs nicht möglich ist, da die Phosphormonopersäure sich in der Lösung allmählich freiwillig unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Sehr wesentlich für das Gelingen der elektrolytischen Oxydation ist auch hier wieder die richtige Wahl der Kationen. In einer Phosphorsäurelösung bleibt sie fast aus; in den Lösungen der Phosphate von $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$ $NH_4^{\cdot}$ dagegen ist sie, wenigstens im Anfang, mit Stromausbeuten von 70 % und mehr durchführbar. Die Ausbeuten steigen, wenn das Verhältnis $K:PO_4$ von 1,5 auf 2 6 erhöht wird um dann schnell herabzugehen; zugleich steigt mit der Stromausbeute das Verhältnis des auf die Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$ entfallenden aktiven Sauerstoffs zu dem der Phosphormonopersäure: anfangs etwa $= 1:1$, ist es für 2,6 $K:1\,PO_4$ anfangs etwa 2,5 : 1. Bei längerer Elektrolysendauer überwiegt immer mehr die Perphosphorsäure. Die Gegenwart des Fluorids erhöht für $K:PO_4 < 2$ das Anodenpotential, für $K:PO_4 = 2\,6$ aber nur bei Stromdichten, die höher sind als die günstigen; trotzdem ist dies Salz notwendig, da es die Stromausbeute wesentlich steigert, hier also eine noch unerklärte katalytische Reaktion ausübt.

Ob die Natur der Oxydationsprodukte des Kaliumphosphats mit der der Oxydationsprodukte des Sulfats analog ist, muß noch dahingestellt bleiben. $K_4P_2O_8$ hat sich auch durch Oxydation vom Kaliumpyrophosphat: $K_4P_2O_7 + O \rightarrow K_4P_2O_8$

---

[1]) Fr. Fichter und J. Mueller, Helv. Chim. A. 1, 297 (1918); Fr. Fichter und A. Rius y Mirò, ebenda, 2, 3 (1919).

darstellen lassen; wenn die während der Elektrolyse auftretenden Salze der Monopersäure durch Hydrolyse entstanden sein sollen, müßte diese im Hinblick auf die meist alkalische Reaktion des Elektrolyten, hier unter wesentlich anderen Bedingungen verlaufen als bei der Ueberschwefelsäure; vielleicht sind jene Salze durch Weiteroxydation der Perphosphate gebildet.

Neben den durch Elektrolyse zu gewinnenden Persäuren bzw. Persalzen, gibt es noch eine andere Gruppe von solchen, die gleich diesen einen höheren Sauerstoffgehalt besitzen als die von der höchsten Wertigkeit des säurebildenden Elementes sich ableitenden Säuren, und die gleich den elektrolytisch entstehenden diesen Sauerstoffüberschuß als aktiven Sauerstoff enthalten. Diese zweite Art von Persalzen entsteht immer durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in wässeriger Lösung auf nicht weiter oxydierbare Sauerstoffsalze; sie enthalten Wasserstoffsuperoxyd, stehen in Lösung stets mit ihm im Gleichgewicht, und geben daher sehr leicht solches ab; in ihnen liegen H_2O_2-Additionsverbindungen vor, während die vom Strome erzeugten Persalze als Substitutionsverbindungen des H_2O_2 aufgefaßt werden dürfen[1]). So kennt man z. B. neben dem elektrolytisch entstehenden Perkarbonat $\begin{matrix} O-COOM \\ | \\ O-COOM \end{matrix}$ Additionsprodukte wie $M_2CO_3(H_2O_2)_x$. Ebensowenig wie Wasserstoffsuperoxyd selbst können seine Additionsprodukte elektrolytisch hergestellt werden.

Ein solches Additionsprodukt ist auch das als H_2O_2-Träger technisch wertvolle, schwer lösliche Natriumperborat. Seinem ganzen chemischen Verhalten nach kann es nur als $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\,H_2O$ in seiner kristallisierten Form aufgefaßt werden. Demgemäß sind auch die Versuche, es anodisch durch Elektrolyse herzustellen, gescheitert[2]). Scheinbar im Widerspruch hierzu steht die Tatsache, daß in einer mit Soda versetzten Boraxlösung, und zwar nur aus solchem Elektrolyten, bei guter Kühlung das Salz doch elektrolytisch zu gewinnen ist[3]). Das erklärt sich dadurch, daß in Sodalösung an der Anode Perkarbonat entsteht, welches dank seiner teilweisen Verseifung das zur Perboratbildung erforderliche H_2O_2 liefert: Demgemäß ist der Verlauf der Anreicherung an aktivem Sauerstoff bei Elektrolyse einer Soda-Boraxlösung völlig der gleiche wie der einer entsprechenden Soda-Bikarbonatlösung, die Perboratbildung also lediglich sekundär[4]).

c) Das Verhalten der Alkalisalze aliphatischer Säuren an der Anode.

α) Die Elektrolyse des Kaliumacetats.

H. Kolbe[5]) hat im Jahre 1849 die wichtige Beobachtung gemacht, daß bei der Elektrolyse einer starken Lösung von Kaliumacetat an einer Platinanode in reichlicher Menge Aethan neben Kohlendioxyd entsteht. Man kann diesen Vorgang zurzeit am zweckmäßigsten deuten[6]), wenn man annimmt, daß der Strom an einer Anode, welche in Acetatlösung taucht, die Anionen der Essigsäure zu

---

[1]) A. Riesenfeld und B. Reinhold, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 4377 (1909); A. Riesenfeld und W. Mau, ebenda, **44**, 3589, 3595 (1911).

[2]) W. G. Polack, Z. Elektroch. **21**, 253 (1915).

[3]) K. Arndt, Z. Elektroch. **22**, 63 (1916); D. R. P. 297223 (1912).

[4]) F. Foerster, Z. angew. Ch. **1921**, 254.

[5]) Lieb. Annalen **69**, 279 (1849); H. Kolbe und Kempf, Jour. prakt. Ch. **4**, 46 (1871).

[6]) Vgl. F. Kaufler und C. Herzog, Ber. d. D. Chem. Ges. **42**, 3858 (1909) und **43**, 266 (1910). Neuerdings wird von Fr. Fichter und E. Krummenacher (Helv. Chim. A. **1**, 146 [1918]), die Auffassung verfochten, daß der Vorgang primär in der anodischen Entstehung der

entladen vermag, und daß diese im entladenen Zustande alsbald in Aethan und Kohlensäure zerfallen:

$$(1) \qquad 2\,CH_3CO_2' + 2\ominus \rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2.$$

Kolbe zeigte auch, daß dieser Vorgang einerseits nicht auf Acetate beschränkt ist, sondern auch bei der Elektrolyse der Salze homologer Fettsäuren analog verläuft, und daß er andererseits stets von Nebenvorgängen begleitet ist, welche zur Entstehung von Estern bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffen führen. Auch diese lassen sich unter der Annahme einer primären Entladung, z. B. von Acetionen, deuten, welche sich dann im Sinne der Gleichungen:

$$(2) \qquad 2\,CH_3CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3CO_2CH_3 + CO_2$$

bezw.

$$(3) \qquad 2\,CH_3CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3CO_2H + CO_2 + CH_2:$$

$$(3a) \qquad 2\,CH_2: \rightarrow CH_2:CH_2$$

umwandeln.

Bei der Elektrolyse des Kaliumacetats, auf welche wir, da sie besonders eingehend untersucht ist, zunächst die Betrachtungen beschränken wollen, lenken die Nebenvorgänge (2) und besonders (3) freilich nur einen verschwindenden Teil des Stromes auf sich und dürfen vernachlässigt werden[1]).

Die Beobachtungen lehren nun ferner, daß Vorgang (1) seinem Umfange nach niemals der Strommenge voll entspricht, also nie ein dem gleichzeitig an der Kathode entwickelten Wasserstoff gleiches Volumen Aethan liefert. Dagegen beträgt das Volumen der an der Anode entwickelten Kohlensäure stets mehr als nach Gleichung (1) zu erwarten ist, also mehr als das Doppelte des Aethans. Schon Kolbe schloß daraus, daß die Aethanbildung von einem anderen, kein Aethan erzeugenden Oxydationsvorgange begleitet ist. Dessen Natur haben erst H. Hofer und M. Moest[2]) aufgeklärt, indem sie feststellten, daß dieser Oxydationsvorgang zur Bildung von Methylalkohol führt. Da er an Umfang ge-

---

Superoxyde bzw. Persäuren der aliphatischen Säuren besteht, die alsdann sekundär in die beobachteten Spaltungsprodukte zerfallen:

$$RCO_2H + O \rightarrow (RCO_2)_2 + H_2O$$

$$\text{bzw. } RCO_2H + O \rightarrow RCO_2 \cdot OH$$

und alsdann:

$$(RCO_2)_2 \rightarrow R \cdot R + 2\,CO_2 \text{ bzw. } (RCO_2)_2 \rightarrow RCO_2R + CO_2,$$

bzw.

$$RCO_2 \cdot OH \rightarrow ROH + CO_2 \text{ bzw. } C_nH_{2n+1} \cdot CO_2 \cdot OH \rightarrow C_nH_{2n} + CO_2 + H_2O.$$

Wenngleich diese Auffassung deutlicher als die oben ausgesprochene die Kolbesche Reaktion auch im Sinne ihres Entdeckers als reinen Oxydationsvorgang erscheinen läßt, und auch ihre Produkte qualitativ in denen der Zersetzung jener Peroxyde und Persäuren sich haben nachweisen lassen, so findet sich in diesen auch stets Metsan, welches ebensowenig wie die Peroxyde oder Persäuren selbst bisher unter den Produkten dieser Anodenvorgänge nachgewiesen wurde. Es ist daher zurzeit wohl noch verfrüht, eine sichere Erklärung über den Mechanismus dieser Reaktion abgeben zu wollen; man tut wohl besser, wenn man, wie es die oben gewählte Ausdrucksweise auch nur besagen soll, unter den heute vorliegenden Deutungsversuchen den am zweckmäßigsten, d. h. am einfachsten erscheinenden benutzt. Das ist die oben benutzte, welche zwanglos und ausreichend, wenn auch zunächst schematisch, das vorliegende Tatsachenmaterial in seiner großen Mannigfaltigkeit einfach und einheitlich wiederzugeben und zu überblicken erlaubt. Die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete werden hoffentlich eine gesichertere theoretische Durchdringung des Reaktionsmechanismus vermitteln.

[1]) J. Petersen, Z. phys. Ch. **33**, 109 (1900).

[2]) Lieb. Ann. **323**, 284 (1902).

winnt, wenn die OH'-Konzentration an der Anode zunimmt, wird er zweckmäßig durch die Gleichung

(4) $$CH_3CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3OH + CO_2$$

ausgedrückt.

Endlich kann natürlich auch, wenn einerseits nach der Entladung zwei Acetylradikale, andererseits Acetyl und Hydroxyl miteinander reagieren, außerdem auch hier Hydroxyl mit Hydroxyl in Wechselwirkung treten und freien Sauerstoff liefern:

(5) $$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow O + H_2O.$$

Dieser Sauerstoff entweicht teils als Gas und begleitet in ganz geringer Menge stets das Aethan, teils auch vermag er bei Vorwiegen von Vorgang (4) kleine Teile des Methylalkohols zu Formaldehyd, bzw. diesen zu Kohlenoxyd zu oxydieren:

(6) $$CH_3OH + O \rightarrow CH_2O + H_2O$$

(7) $$CH_2O + O \rightarrow CO + H_2O.$$

Die Produkte der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Acetaten sind also sehr mannigfaltig. Im wesentlichen wird man drei Vorgänge zu unterscheiden haben: Aethanbildung, Methylalkoholbildung, Sauerstoffabscheidung. Führt man die Elektrolyse ohne Diaphragma mit anfangs neutraler Acetatlösung durch, so nimmt der Elektrolyt einen Gehalt an kohlensauren Salzen an, weil Vorgang (1) an der Anode keine Wasserstoffionen hinterläßt aber 2 CO_2 erzeugt, während an der Kathode $2\,KOH$ entstehen. Da stets etwas Kohlensäure mit den Anodengasen entweicht, entsteht im Elektrolyten $KHCO_3$ neben K_2CO_3. Sobald letzteres sich aber etwas stärker anreichert, befördert es die Aufnahme der Kohlensäure durch den Elektrolyten, indem es in Bikarbonat überzugehen neigt. Es reichert sich also wesentlich Bikarbonat im Elektrolyten an, wenn an der Anode Acetat nach Vorgang (1) Aethan liefert. Vorgang (5) hinterläßt $2\,H^{\cdot}$, d. h. 2 Aequivalente freier Essigsäure an der Anode, während $2\,KOH$ an der Kathode entstehen, ändert also nichts an dem Salzgehalt des Elektrolyten, während Vorgang (2) in diesem wiederum Bikarbonat erzeugt, nur langsamer als es bei Vorgang (1) geschieht. Arbeitet man dagegen mit Diaphragma, so läßt Vorgang (1) die Anodenlösung neutral, und nur in dem Maße als OH' vom Kathodenraum eindringt, entsteht Bikarbonat; Vorgang (4) und noch mehr Vorgang (5) dagegen geben freie Essigsäure im Anodenraume, während diese bei Benutzung einer angesäuerten Anodenlösung hier durch Auswandern von $H^{\cdot}$ verschwindet, wenn lediglich Vorgang (1) stattfindet.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß an glatten Platinanoden und in neutraler oder schwach saurer Acetatlösung die Aethanbildung die anderen Vorgänge überwiegt, und daß die Stromausbeute für diesen Vorgang um so besser ist, je höher die Stromdichte und die Acetatkonzentration im Elektrolyten, und je niedriger die Temperatur ist. Sie erreicht dabei höchstens 90 % des theoretischen Wertes, vermindert sich aber bei mäßigen Aenderungen dieser Faktoren nur langsam, während die Methylalkoholbildung an Umfang gewinnt; namentlich bei stark verminderter Stromdichte überwiegt diese. In sehr starker Verdünnung des Acetats oder bei Temperaturen nahe an 100° tritt sehr schnell die Sauerstoffentwicklung an Stelle der anderen Vorgänge. Die folgende Uebersicht[1]) zeigt dies genauer; unter „Differenz" ist darin die weder zur Aethanbildung noch zur Sauerstoffentwicklung verbrauchte, also wesentlich die auf Vorgang (4), daneben auch auf (6) und (7) entfallende Stromarbeit angegeben. Da die letzteren ihr Material, den Methylalkohol, erst durch Vorgang (4) empfangen, kann angenähert diese „Differenz" als Maß der Methylalkoholbildung gelten.

---

[1]) Nach Versuchen von T. S. Murray, Jour. Chem. Soc. **61**, 10 (1892).

Stromstärke 1,5 Ampere auf 6 qcm große Anode, 11—12°			
	Anodische Stromarbeit für		
% $KC_2H_3O_2$	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz
60	79,6	0,6	19,8
27,67	75,9	2,4	21,7
11,77	73,5	2,4	24,1
3,58	60,5	4,4	35,0
1,84	50,8	7,7	41,5
0,97	26,4	29,7	43,9
0,50	0,28	96,4	3,4

20% $KC_2H_3O_2$, Anode 6 qcm			
	Anodische Stromarbeit für		
Stromstärke in Amp.	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz
5,2	81,0	1,7	17,3
1,3	74,0	1,9	24,1
0,60	69,0	1,4	29,6
0,27	63,0	1,4	35,6
0,11	51,0	2,2	46,8
0,045	25,6	2,9	71,5

20% $KC_2H_3O_2$, 1,5 Amp., Anode 6 qcm			
	Anodische Stromarbeit für		
Temperatur	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz
0°	83,0	1,0	16,0
17°	80,5	1,1	18,4
50°	69,5	1,4	29,1
65°	57,5	2,8	39,7
80°	40,3	12,2	47,5
95°	12,4	77,6	10,0

Bestimmend für die Aethanbildung ist es ferner, daß an der Anode *keine* erheblichere OH'-Konzentration herrscht. Daher schließt schon eine geringe Menge freien Alkalis im Elektrolyten, wenn dieser bei etwa 40% $KC_2H_3O_2$ z. B. 0,6-normal-alkalisch ist, für $D_A = 0,18$ Amp./qcm, die Aethanbildung völlig aus, und je kleiner die Stromdichte ist, um so geringere Alkalität ist hierfür erforderlich. Ist die Alkalität so hoch, daß die Aethanbildung ausbleibt, so findet Vorgang (4) neben dem dann schon in reichlichem Maße verlaufenden Vorgang (5) statt[1]), welcher bei starker Alkalität der Lösung (z. B. gleiche Moleküle $KC_2H_3O_2$ und KOH) der ausschließliche wird[2]). Durch geeignete Bemessung des Verhältnisses der $C_2H_3O_2'$ und OH' im Elektrolyten ist es aber möglich, die Methylalkoholbildung in den Vordergrund zu stellen, ohne daß sehr erhebliche Strommengen zur Sauerstoffentwicklung verloren gingen. Man erreicht dies[3]) am besten durch Zugabe von Kaliumkarbonat bzw. Kaliumbikarbonat zur Kaliumacetatlösung. Ist z. B. das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ im Elektrolyten etwa $1:0,5$ bis $1:1$, so werden mehr als 90% des Stromes bei $D_A = 0,25$ Amp./qcm und bei 25° auf Vorgang (4) hingelenkt, während bei stärkerem Ueberwiegen des Acetats die Aethanbildung[4]), bei Ueberwiegen des $KHCO_3$ die Sauerstoffentwicklung reichlicher wird. Da in starker Acetatlösung nicht genügend Bikarbonat löslich ist, um dieses Verhältnis zu geben, so fügt man hier auch Karbonat der Lösung hinzu, z. B. einer 220 g $KC_2H_3O_2$ in 1 Liter enthaltenden Lösung 42 g K_2CO_3 und 35 g $KHCO_3$, um mit einer Stromausbeute von etwa 93% in größerem Maße Methylalkohol zu erzielen. Teile desselben gehen dabei freilich durch Bildung von Formaldehyd und Kohlenoxyd wieder verloren; immerhin kann man, wenn man obiger Lösung etwa 80% der nach Gleichung (4) zum völligen Umsatz des Kaliumacetats erforderlichen Strommenge zuführt, sehr reinen Methylalkohol in einer 72% der Strommenge entsprechenden Menge gewinnen.

---

[1]) F. Foerster und A. Piguet, Z. Elektroch. **10**, 729 u. 924 (1904).
[2]) Bourgoin, Compt. rend. **65**, 998 (1867), Ann. Chim. Phys. [4], **14**, 174 (1868).
[3]) Hofer und M. Moest a. a. O.
[4]) Da in wässeriger Lösung von $KHCO_3$ das hydrolytische Gleichgewicht:

$$HCO_3' + OH' \rightleftarrows CO_3'' + H_2O$$

besteht, enthält diese Lösung im Verhältnis um so mehr OH', je verdünnter sie ist. Je kleiner die Konzentration von $KC_2H_3O_2$ ist, um so größer kann auch das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ werden, ohne daß die Aethanbildung vorwiegt.

Da durch die Elektrolyse des Kaliumacetats ohne Diaphragma das Verhältnis $KC_2H_3O_2 : KHCO_3$ in der Lösung dauernd kleiner wird, liefert sie bei länger andauerndem Stromdurchgange mit der Zeit immer weniger Aethan und immer mehr Methylalkohol. Die Schnelligkeit dieser Verschiebungen ist offenbar bestimmt durch die Stromkonzentration. Will man dauernd mit reichlicher Ausbeute Aethan gewinnen, so muß man durch öfteres Zutropfenlassen von Essigsäure eine zu große Anreicherung des Bikarbonats verhindern.

Außer durch die Zusammensetzung des Elektrolyten ist das Eintreten oder Ausbleiben der einzelnen Anodenvorgänge bei der Acetatelektrolyse durch das Anodenmaterial zu beeinflussen[1]). Nur wenn dieses aus glattem Platin oder Iridium besteht, tritt Aethanbildung in überwiegendem Maße ein, während an Palladium und Eisen die Entwicklung freien Sauerstoffs stark überwiegt, und Aethanbildung völlig ausbleibt. Das letztere ist auch an frisch platiniertem Platin der Fall, wogegen hier die nicht zum Aethan führenden Oxydationswirkungen viel stärker hervortreten als an Palladium und Eisen. An vorher anodisch polarisiertem platiniertem Platin tritt dagegen die Sauerstoffentwicklung völlig zurück, und es macht sich wiederum geringe Aethanbildung bemerklich; der Hauptteil des Stromes aber führt jetzt zur Oxydation des Acetats zu Methylalkohol. Hieraus ergibt sich, daß die Bildung des Aethans das höhere, diejenige des Methylalkohols das niedrigere Anodenpotential verlangt. Aber auch dieses liegt noch über dem zum Beginn der Sauerstoffentwicklung erforderlichen Potential; denn, wenn dieses durch die Sauerstoffentwicklung nur sehr wenig ansteigt, wie am Eisen, so herrscht diese auch bei der Elektrolyse neutraler Kaliumacetatlösung vor; je stärker und schneller die Sauerstoffentwicklung aber das Anodenpotential emportreibt, um so eher langt dieses zur Aethanbildung aus. Da schon eine sehr kleine Sauerstoffentwicklung das Potential glatten Platins oder Iridiums stark erhöht, so sind diese besonders zur Durchführung von Vorgang (1) befähigt. Im Sinne der oben gegebenen Formeln wird man diese Einflüsse des Anodenpotentials dahin zum Ausdruck bringen, daß die $C_2H_3O_2'$ viel schwerer entladbar sind als die OH'. Wie durch unmittelbare Messung der bei der Elektrolyse von Kaliumacetatlösungen auftretenden Anodenpotentiale ermittelt wurde, verlangt die Aethanbildung ein Potential, welches um 2,5 Volt positiver ist als das Potential der Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten[2]).

Je höher das Anodenpotential ist, und je mehr $C_2H_3O_2'$ gegenüber OH' an der Anode vorhanden sind, um so mehr muß also die Aethanbildung in den Vordergrund treten. Steigerung der Stromdichte und Erniedrigung der Temperatur erhöhen das Anodenpotential am Platin, und deshalb sind diese Bedingungen der Aethanbildung günstig, andererseits wird bei steigender Temperatur die OH'-Konzentration des Wassers größer, und dadurch ganz wie durch Verminderung des Acetatgehaltes der Lösung zunächst die Bildung des Methylalkohols, schließlich die Sauerstoffentwicklung befördert. Ganz das gleiche muß geschehen, wenn man durch ganz schwaches Alkali im Elektrolyten das Verhältnis $C_2H_3O_2' : OH'$ an der Anode zugunsten der OH' verschiebt. Hiernach können alle vorerwähnten Einzelheiten der Acetatelektrolyse leicht übersehen werden. Auch die interessante Tatsache, daß ähnlich wie durch Bikarbonat durch Anwesenheit von allerdings reichlichen Mengen von Natriumperchlorat oder Natriumsulfat in einer Natriumacetatlösung die Bildung des Methylalkohols zuungunsten der Aethanbildung befördert wird[3]), kann vielleicht im folgenden ihre Deutung finden: Weil die Anionen dieser Salze neben denen des Acetats vom Strome an die Anode überführt werden, muß die an dieser herrschende Kon-

[1]) F. Foerster und A. Piguet a. a. O.
[2]) G. Preuner, Z. phys. Ch. **59**, 670 und 682 (1907).
[3]) H. Hofer und M. Moest a. a. O.

zentration der $C_2H_3O_2'$ geringer sein, als in Abwesenheit der fremden Anionen; es wird also das Entladungsverhältnis $OH' : C_2H_3O_2'$ erhöht, wie es für das Vorwiegen der Methylalkoholbildung notwendig ist. Dann hätten hier Perchlorat oder Sulfat eine ähnliche Wirkung wie die Leitsalze beim LUCKOWschen Verfahren der Gewinnung von Bleiweiß usf. (S. 418 u. 562), aber ersteres nicht die gleiche (potentialsteigernde) Wirkung, wie z. B. für Perjodat- oder Persulfatbildung. Eine experimentelle Prüfung dieser Frage liegt noch nicht vor.

Die für diese Theorie gemachte Annahme, daß es lediglich die Anionen des Acetats sind, welche zur Entstehung von Aethan bzw. Methylalkohol führen, wird durch die Tatsache gestützt, daß Essigsäure in schwefelsaurer Lösung vom Elektrolytsauerstoff fast gar nicht beeinflußt wird[1]). Da Essigsäure nur schwach, Schwefelsäure aber stark dissoziiert ist, enthält solche Lösung nur äußerst kleine Mengen von den für die Oxydationsvorgänge geeigneten $C_2H_3O_2'$. Andererseits verläuft die Elektrolyse des Natriumacetats in wasserfreiem Eisessig ganz ähnlich wie in wässeriger Lösung[2]).

β) Elektrolyse der Alkalisalze der Homologen der Essigsäure.

Das niedere Homologon der Essigsäure, die A m e i s e n s ä u r e, wird in alkalischer, neutraler und saurer Lösung vom Strome ausschließlich zu Kohlensäure oxydiert, deren Menge, wenn keine Sauerstoffentwicklung stattfindet, dem Volumen nach gleich ist der des kathodischen Wasserstoffs[3]). Zu diesem Ergebnis gelangt man, ob man für die Lösungen der ameisensauren Salze den Vorgang im Sinne der Gleichungen:

(8) $$2\,HCO_2' + 2\oplus \rightarrow 2\,H + 2\,CO_2 \qquad \text{analog Gl. (1)}$$
$$2\,H + O \rightarrow H_2O$$

oder

(9) $$2\,HCO_2' + 2\oplus \rightarrow HCO_2H + CO_2 \qquad \text{analog Gl. (2)}$$

oder

(10) $$HCO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad \text{analog Gl. (4)}$$

oder für die Lösung in Schwefelsäure nach

(11) $$HCO_2H + O \rightarrow H_2O + CO_2$$

verlaufend annimmt. Ueber den Mechanismus des Vorganges kann man hiernach keine sichere Auskunft geben.

Von dem Verhalten der Essigsäure an der Anode unterscheidet sich also die Ameisensäure dadurch, daß sie, die als Reduktionsmittel ja bekannt ist, auch im undissoziierten Zustande oxydiert wird, freilich schwerer als in Gestalt ihrer Salze, und daß diese auch in stark alkalischer Lösung leicht oxydiert werden. Aber auch hier erfolgt die Oxydation am glatten Platin, also bei höherem Anodenpotential, leichter als z. B. am Eisen[4]).

Der Verlauf der Elektrolyse der Alkalisalze höherer Homologen der Essigsäure ist bisher fast ausschließlich unter solchen Bedingungen untersucht worden, welche dort der Aethanbildung günstig sind. Doch hat sich auch hier gezeigt, daß man im Zusatz von Natriumperchlorat ein Mittel hat, die Bildung der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole aus den Kaliumsalzen der Fettsäuren durch Elektrolyse zu erreichen. So entsteht aus Natriumpropionat Aethylalkohol,

---

[1]) T. S. MURRAY a. a. O.

[2]) K. HOPFGARTNER, Monatsh. f. Ch. **32**, 523 (1911).

[3]) H. JAHN, Ann. Phys. [3] **37**, 408 (1889); J. PETERSEN a. a. O., S. 106; F. SALZER, Z. Elektroch. **8**, 893 (1902); K. HOPFGARTNER a. a. O.

[4]) A. BUELTEMANN, Dissert. Dresden 1905.

aus dem Butyrat Propylalkohol, freilich in keinem Falle in so guter Ausbeute wie Methylalkohol aus dem Acetat[1]).

Im übrigen aber sind wesentlich diejenigen anodischen Vorgänge näher studiert worden, welche als auf dem Zusammenwirken zweier entladenen Anionen der Fettsäuresalze beruhend aufzufassen sind, welche also durch die allgemeinen Gleichungen:

(1b) $$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_{2n}H_{4n+2} + 2\,CO_2$$

(2b) $$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_nH_{2n+1}\cdot CO_2\cdot C_nH_{2n+1} + CO_2$$

(3b) $$2\,C_nH_{2n+1}CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_nH_{2n} + C_nH_{2n+1}CO_2H + CO_2$$

dargestellt werden. Es hängt in sehr mannigfacher Weise von der Konstitution der Gruppe C_nH_{2n+1} ab, welcher von diesen Vorgängen bei den höheren Homologen der Essigsäure überwiegt. Die Erscheinungen liegen hier sehr verwickelt[2]), und ihre Gesetze sind noch nicht erkannt.

Schon bei der Elektrolyse des Kaliumpropionats tritt Vorgang (1b), welcher hier Butan liefert, auch in sehr konzentrierter Lösung stark zurück, und Vorgang (3b), also Aethylenbildung, in den Vordergrund und erreicht Stromausbeuten von 60 bis 70%. Bei der Elektrolyse von Kaliumbutyrat überwiegt in den entweichenden Gasen wiederum das Propylen, während auch reichliche Mengen von Hexan entstehen und größtenteils, zusammen mit den entstandenen Estern, als Oelschicht auf der elektrolysierten Lösung verbleiben. Kaliumisobutyrat hingegen liefert wieder fast nur Propylen. Bei beiden Butyraten tritt auch Isopropylalkohol auf[3]), welcher daher nicht analog Vorgang (4) entstanden sein kann, sondern wahrscheinlich durch Addition von Wasser an Propylen sekundär sich bildet:

(12) $$CH_3CH:CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3\cdot CHOH\cdot CH_3.$$

Noch verwickelter verläuft die Elektrolyse der valeriansauren Salze, bei welchen wieder Vorgang (1b) überwiegt und aus dem Kalium-n-valeriat n-Oktan $CH_3(CH_2)_6CH_3$, aus dem Isovaleriat Diisobutyl $(CH_3)_2CHCH_2\cdot CH_2CH(CH_3)_2$ erzeugt, während daneben dort Butylen $CH_3CH_2\cdot CH:CH_2$, hier Isobutylen $(CH_3)_2C:CH_2$ und zugleich β-Butylen $CH_3CH:CHCH_3$ nebst Estern, Alkoholen und Aldehyden entstehen.

Das Kaliumsalz der mit der Valeriansäure isomeren Trimethylessigsäure gibt dagegen zwei isomere Paraffine und zwei Butylene, und zwar wesentlich Isobutylen, aber keinen Ester. Bei der normalen Kapronsäure dagegen ist die Entstehung des Dekans $CH_3(CH_2)_8CH_3$ der weitaus überwiegende Vorgang. Gleiches gilt für alle höheren normalen Fettsäuren. Die wässerigen Lösungen von deren Alkalisalzen zeigen freilich eine starke Neigung zum Schäumen, da wohl bereits gewisse Anteile von ihnen in kolloider Form vorliegen (S. 138). Man wirkt dem erfolgreich entgegen[4]), wenn man den Lösungen der Kaliumsalze Alkohol zusetzt und die Elektrolyse bei 45 bis 50° ausführt. Durch allmähliches Nachtragen von fester Säure zum Elektrolyten kann man beträchtliche Mengen von ihr mit guter Strom- und Materialausbeute in den entsprechenden Kohlenwasserstoff verwandeln. Dieser scheidet sich als beim Erkalten erstarrende Oelschicht auf dem Elektrolyten aus und wird durch Auskochen mit K_2CO_3-Lösung von unveränderter Säure, mit alkoholischem KOH von kleinen Mengen von Estern befreit und ist dann alsbald rein. Dieses Verfahren ist das beste zur Darstellung der höheren normalen Grenzkohlenwasserstoffe; es erlaubt auch, aus den K-Salzen

[1]) H. Hofer und M. Moest a. a. O.
[2]) J. Petersen, Z. phys. Ch. **33**, 99, 295, 698 (1900).
[3]) J. Hamonet, Compt. rend. **123**, 253 (1896).
[4]) J. Petersen, Z. Elektroch. **12**, 143 (1912).

zweier gleichzeitig anwesenden verschiedenen Säuren, deren Kohlenwasserstoffreste aneinanderzuknüpfen, z. B. aus den Säuren C_{14} und C_{16} den Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{58}$ [1]).

In wie hohem Grade der Verlauf der Elektrolyse aliphatischer Säuren von konstitutiven Eigenheiten der Säuren beherrscht wird, lehrt endlich die Tatsache, daß chloressigsaure Salze den Vorgang (1b), welcher hier zu chlorsubstituierten Aethanen führen müßte, gar nicht geben, sondern wesentlich nach (2b) Chloressigsäurechlormethylester, trichloressigsaures Na z. B. $CCl_3CO_2CCl_3$, liefern [2]). Ferner geben die Alkalisalze der Sulfoessigsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ nur in untergeordnetem Maße die im Sinne der Kolbeschen Reaktion zu erwartende Aethylendisulfonsäure $HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ und werden im übrigen anodisch weitgehend verbrannt, während aus dem K-Salz der Sulfopropionsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ neben Abbauprodukten mit reichlicher Stromausbeute Aethylen entsteht [3]).

Im Gegensatz zu den Alkalisalzen der aliphatischen Monokarbonsäuren geben diejenigen der Benzoesäure und ihrer Homologen, wie auch der Phenylessigsäure sowie der Phenylamino- oder Phenoxyessigsäure bei der Elektrolyse an der Anode wesentlich die freien Säuren und Sauerstoff neben kleinen Mengen CO_2, CO, C_2H_2 und verschiedener anderer Produkte weitgehender Oxydation [4]), was angesichts der leichten Oxydierbarkeit des Benzolkerns, durch die Vorgang (5) begünstigt wird, nur zu erwarten ist.

In ziemlich glatter Weise verläuft die Kolbesche Reaktion bei den Kaliumsalzen von Aethalsäuren und liefert Doppelacetate von Dialdehyden, z. B.:

$$(13) \qquad 2(C_2H_5O)_2CH \cdot CH_2CO_2' + 2\oplus \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,CO_2 .$$

Da diese Doppelacetate durch verdünnte Schwefelsäure leicht verseift werden:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH)OC_2H_5)_2 \end{matrix} + 2\,H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_2CHO \\ | \\ CH_2CHO \end{matrix} + 4\,C_2H_6O ,$$

so macht diese elektrochemische Synthese die interessanten, sonst schwer zu erhaltenden Dialdehyde von Dikarbonsäuren leichter zugänglich [5]).

γ) *Elektrolyse der Salze von Dikarbonsäuren.*

Von den Dikarbonsäuren nimmt die Oxalsäure [6]) eine besondere Stellung ein, insofern sie keinen Kohlenwasserstoffrest enthält. Ihre Salze werden an der Anode ausschließlich zu Kohlendioxyd oxydiert, von welchem dabei das doppelte Volumen von dem zugleich entwickelten Wasserstoff auftritt, wenn alle Sauerstoffentwicklung unterbleibt. Man kann den Vorgang auf eine Entladung der Anionen der Oxalsäure zurückführen.

$$(14) \qquad C_2O_4'' + 2\oplus \rightarrow 2\,CO_2 .$$

---

[1]) W. Gluud, Abhdlg. z. Kenntnis der Kohle Bd. II, 303 (1918).

[2]) K. Elbs und K. Kratz, Jour. prakt. Ch. **47**, 101 (1893); **55**, 502 (1897); F. Kaufler und C. Herzog a. a. O.; vgl. F. M. Jaeger, Z. Elektroch. **18**, 664 (1912).

[3]) Fr. Fichter und Th. Lichtenhahn, Ber. d. D. Chem. Ges. **48**, 1949 (1915).

[4]) W. Loeb, Z. Elektroch. **2**, 663 und **3**, 3 (1896); F. Kaufler und C. Herzog a. a. O.

[5]) A. Wohl und H. Schweitzer, Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 890 (1906).

[6]) F. Oettel, Z. Elektroch. **1**, 90 (1894); T. Akerberg, Z. anorg. Ch. **31**, 161 (1902); F. Salzer a. a. O.

Er tritt in alkalischer Lösung nur am Platin und Iridium, nicht aber am Eisen und Nickel auf und wird am Platin durch gesteigerte Stromdichte fast gar nicht beeinflußt. Beides würde besagen, daß die C_2O_4'' wiederum schwerer entladbar sind als die OH', daß sie aber leichter entladbar sind als die $C_2H_3O_2'$, da deren Entladung in stark alkalischer Lösung ja ganz zurücktritt.

Ganz anders als die Elektrolyse der Oxalate verläuft diejenige einer schwefelsauren Lösung der Oxalsäure, denn sie wird gerade durch niedriges Anodenpotential begünstigt; die hier eintretende Oxydation der Oxalsäure selbst

$$H_2C_2O_4 + O \rightarrow H_2O + 2\,CO_2 \tag{15}$$

erfolgt leichter als der Beginn der Sauerstoffentwicklung und kann daher bei niederem Anodenpotential mit theoretischer Stromdichte durchgeführt werden (vgl. S. 810).

Das Kaliumsalz der Malonsäure dagegen wird vom Elektrolytsauerstoff fast gar nicht verändert[1]), und von ähnlicher Beständigkeit erweisen sich Methyl- und Aethylmalonsäure. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes der Bernsteinsäure[2]) gibt neben erheblicher Sauerstoffentwicklung zur Bildung von Aethylen Veranlassung, welches um so reichlicher entsteht, je höher Stromdichte und Salzkonzentration sind. Der Vorgang dürfte wieder auf einer Entladung des Anions der Bernsteinsäure beruhen:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO_2' \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2' \end{matrix} + 2 \oplus \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2CO_2 . \tag{16}$$

Aehnlich liefert das Kaliumsalz der Adipinsäure neben starker Zersetzung Butylene. Je höher molekular die Dikarbonsäuren sind, um so mehr nehmen tiefer greifende Zerlegungen in kohlenstoffärmere Produkte unter dem Einfluß der anodischen Entladung überhand[3]).

Aehnlich wie bernsteinsaures Kalium geben die Kaliumsalze von Fumarsäure und Maleïnsäure Acetylen, allerdings nur in mäßiger Ausbeute[4]):

$$\begin{matrix} CH \cdot CO_2' \\ \| \\ CH \cdot CO_2' \end{matrix} + 2 \oplus \rightarrow \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + 2\,CO_2 , \tag{17}$$

und aus den Alkalisalzen der Citraconsäure[5]) entsteht neben Kohlensäure und Sauerstoff Allylen:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CO_2' \\ \| \\ CH \cdot CO_2' \end{matrix} + 2 \oplus \rightarrow \begin{matrix} C \cdot CH_3 \\ \||| \\ CH \end{matrix} + 2\,CO_2 . \tag{17a}$$

Auch hierbei ist es günstig, an Platinanoden bei nicht zu hoher Temperatur, z. B. 40°, und tunlichst hoher Stromdichte zu arbeiten; auch der wiederholt schon erwähnte Einfluß der Kationen auf den Anodenvorgang macht sich bemerkbar, insofern bei den einzelnen Alkalisalzen die Stromausbeute an Allylen mit dem Atomgewicht der Alkalimetalle steigt, das $K^{\cdot}$- und namentlich das $Rb^{\cdot}$-Salz für einen tunlichst glatten Verlauf der Allylenbildung am günstigsten sind. Das Kaliumsalz der der Citraconsäure isomeren von ihr durch die Kette $- CH:CH -$

---

[1]) J. Petersen a. a. O., S 698.

[2]) H. Kolbe, Lieb. Ann. **113**, 244, (1860); A. Kekulé, ebenda **131**, 79 (1864); J. Petersen a. a. O., S. 701.

[3]) B. L. Vanzelli, Atti d. R. Acc. d. Lincei **15**, I, 574 (1905); **16** II, 79 u. 139 (1907); **17**, II, 331 (1908); J. Walker und J. K. Word, Jour. Chem. Soc. **89**, 898 (1905).

[4]) A. Kekulé a. a. O

[5]) F. Henrich und W. Schenk, Ber. d. D Chem. Ges. **52**, 2120 (1919).

CH_2 — unterschiedenen Glutaconsäure[1]) erleidet durch die anodischen Vorgänge tiefgreifende oxydative Aufspaltung, unter deren Erzeugnissen Acetylen und Akroleïn nachgewiesen sind.

Ein Zusammentreten mehrerer Reste der Anionen von Dikarbonsäuren im Sinne der KOLBEschen Aethansynthese ist bisher noch nicht beobachtet. Wird aber die eine der Karboxylgruppen der Malonsäure oder eines ihrer Homologen verestert, so gelingt es bei der Elektrolyse der Kaliumsalze dieser Estersäuren, also wieder von Monokarbonsäuren, die Reste ihrer Anionen im Sinne von Vorgang (1b) miteinander zu verknüpfen. Dieser verläuft jetzt im Sinne der Gleichung:

$$(18) \qquad 2\,C_2H_5CO_2(CH_2)_nCO_2' + 2\,\ominus \rightarrow \begin{array}{c} C_2H_5CO_2(CH_2)_n \\ C_2H_5CO_2(CH_2)_n \end{array} + 2\,CO_2.$$

Dieser Vorgang führt also zu den Diestern von höheren Homologen der Malonsäure. Die Ausführung dieser Synthese gelingt leicht, wenn man die genannten, durch große Löslichkeit ausgezeichneten Kaliumsalze in Lösungen, welche etwa 1 bis 1,5 Teile Salz auf 1 Teil Wasser enthalten, mit hoher Stromdichte und bei niedriggehaltener Temperatur elektrolysiert, also ganz ähnlich wie es bei der elektrolytischen Aethandarstellung zweckmäßig geschieht. Um die verseifende Wirkung des an der Kathode entstehenden Alkalis auf die Ester zu vermeiden, tut man gut, die zu elektrolysierende Lösung durch ein Diaphragma vom Kathodenraum zu trennen, und in letzterem unter Einleiten von Kohlensäure eine Kaliumkarbonatlösung aufrecht zu erhalten[2]). Auf diese Weise wurden mit befriedigender, zum Teil sehr guter Material- und Stromausbeute folgende Synthesen durchgeführt:

Aus den Aethylesterkaliumsalzen der Säuren:	wurden erhalten die Diäthylester der Säuren:
Malonsäure $HO_2C(CH_2)CO_2H$	Bernsteinsäure $HO_2C(CH_2)_2CO_2H$
Bernsteinsäure $HO_2C(CH_2)_2CO_2H$	Adipinsäure $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$
Adipinsäure $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$	Sebacinsäure $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$
Sebacinsäure $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$	n-Hexadekandikarbonsäure $HO_2C(CH_2)_{16}CO_2H$
Glutarsäure $HO_2C(CH_2)_3CO_2H$	Korksäure $HO_2C(CH_2)_6CO_2H$
Korksäure $HO_2C(CH_2)_6CO_2H$	n-Dodekandikarbonsäure $HO_2C(CH_2)_{12}CO_2H$
Pimelinsäure $HO_2C(CH_2)_5CO_2H$	n-Dekandikarbonsäure[3]) $HO_2C(CH_2)_{10}CO_2H$

Auch aus den mono- und dialkylierten Malonsäuren lassen sich so die symmetrischen Di- und Tetraalkylbernsteinsäuren darstellen; von den Dialkylbernsteinsäuren erhält man dabei die stereoisomeren Para- und Antiformen nebeneinander, neben dem Ester der Tetraäthylbernsteinsäure auch deren Anhydrid[4]). Fehlen CH_2-Gruppen oder alkylierte CH_2-Gruppen in den Dikarbonsäuren, so unterliegen ihre Estersalze bei der Elektrolyse nicht der KOLBEschen Reaktion,

---

[1]) F. HENRICH und A. HERZOG, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 2126 (1919).
[2]) A. CRUM BROWN und J. WALKER, Lieb. Ann. **261**, 107 (1891) und **274**, 41 (1893).
[3]) G. KAMPPA, Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 900 (1901).
[4]) J. WALKER und ANNIE P. WALKER, Proc. Chem. Soc. **21**, 210 (1905).

sondern erleiden, wie z. B. die Fumar- oder Maleinsäure oder die Oxalsäure weitgehenden Zerfall: das äthyloxalsaure Kalium z. B. gibt Aethylen und Kohlendioxyd.

Neben den dem Vorgange (1 b) entsprechenden Synthesen nach (18) verläuft bei der Elektrolyse der Estersalze der Malonsäure und ihrer Homologen auch stets ein dem Vorgang (3 b) entsprechender, welcher also zur Bildung von Estern ungesättigter Monokarbonsäuren führt:

$$(19)\quad 2\,C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_nCO_2' + 2\oplus \rightarrow C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_{n-2}CH:CH_2 + C_2H_5O_2C\cdot(CH_2)_nCO_2H + CO_2.$$

Meist spielt er eine ganz untergeordnete Rolle; in größerem Umfange tritt er nur bei der Elektrolyse der Estersalze der Dimethyl- und Diäthylmalonsäure hervor und führt hier zur Entstehung der Ester der Methyl- und Aethylakrylsäure, welche die Tetramethyl- und Tetraäthylbernsteinsäure begleiten; z. B.:

$$(20)\quad 2\,C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3)_2CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3):CH_2 + C_2H_5O_2C\cdot C(CH_3)_2CO_2\mathrm{H} + CO_2.$$

Auch die Methylalkoholbildung bei der Elektrolyse von Kaliumacetat hat bei derjenigen der dialkylmalonestersauren Kaliumsalze ihr Analogon. So verläuft bei der Elektrolyse von diphropylmalonestersaurem Kalium neben dem nach (18) und (19) zu erwartenden Haupt- und Nebenvorgange noch der weitere Nebenvorgang der Bildung von Dipropylglykolsäureester[1]):

$$(21)\quad C_2H_5O_2C\cdot C(C_3H_7)_2CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow (C_3H_7)_2C\cdot(OH)\cdot CO_2C_2H_5 + CO_2.$$

δ) Elektrolyse der Alkalisalze von Oxy-, Keto- und Oxyaminosäuren.

Die Salze der aliphatischen α-Oxysäuren werden bei der Elektrolyse an der Anode zunächst in dem das Alkohol-OH enthaltenden Teile zu Aldehydsäure bzw. Dikarbonsäure oxydiert, die Glykolsäure z. B. nach:

$$CH_2OH\cdot CO_2H \rightarrow CHO\cdot CO_2H \rightarrow CO_2H\cdot CO_2H\,^{2)}.$$

Daneben und in der Folge findet aber, und zwar überwiegend, eine Aufspaltung der Kohlenstoffkette und tiefgreifender oxydativer Zerfall statt[3]), der vielleicht dahin gedeutet werden kann, daß die Anionen $H(R)COH\cdot CO_2'$, bei der Entladung unter Abspaltung von Kohlensäure zerfallen, und zugleich der Rest $-H(R)COH$ nach

$$(22)\quad 2\;-H(R)COH + O \rightarrow 2\,RCOH + H_2O$$

zunächst zu einem Aldehyd oxydiert wird (z. B. Glykolsäure zu Formaldehyd, Milchsäure zu Acetatdehyd, Mandelsäure zu Benzaldehyd); der Aldehyd wird dann unter Entwickelung von Kohlenoxyd weiter verbrannt. Es hat sich gezeigt, daß, je verdünnter der Elektrolyt ist, um so mehr Kohlenoxyd im Verhältnis zur Kohlensäure entsteht, und um so weniger Aldehyd in der Lösung bleibt, zugleich aber steigt auch der Betrag der Sauerstoffentwicklung an, d. h. auch das Potential der stets benutzten Platinanode: Die Verbrennung des Aldehyds erfolgt also schwerer als seine Entstehung. Das tritt auch bei dem sehr verwickelten Verlauf der elektrolytischen Oxydation der Weinsäure[4]) als einer Dioxydikarbonsäure hervor. In schwefelsaurer Lösung ist sie an Platinanoden

---

[1]) D. C. CRICHTON, Proc. Chem. Soc. 22, 162 (1906).
[2]) E. BAUR, Z. Elektroch. 25, 102 (1919).
[3]) W. VON MILLER und H. HOFER, Ber. d. D. chem. Ges. 27, 461 (1894).
[4]) V. J. SIHVONEN, Dissertation Helsingfors 1921.

verhältnismäßig beständig, so daß der anodische Vorgang dann größtenteils in der Sauerstoffentwicklung besteht, während Bleisuperoxyd die Oxydation katalytisch sehr begünstigt. Sie führt, soweit sie stattfindet, in der Hauptsache unter Abspaltung nur einer Karboxylgruppe, zu Aldehyd- bzw. Ketosäuren mit einer 3-Kohlenstoffkette, z. B. $CHO \cdot CHOH \cdot CO_2H$, denen sich bei längerer Elektrolyse geringe Mengen ihrer weiteren Oxydationsprodukte, Tartronsäuren und Mesoxalsäure, $CO_2H \cdot CHOH \cdot CO_2H$ bzw. $CO_2H \cdot CO \cdot CO_2H$ und deren weitere Spaltungprodukte $COH \cdot COH$ bzw. $CO_2H \cdot CO_2H$ beigesellen. Daneben tritt, und zwar besonders reichlich am platinierten Platin oder am Bleisuperoxyd, auch Dioxymaleïnsäure auf; neben der der Kolbeschen Reaktion entsprechenden, ein hohes Potential beanspruchenden CO_2-Abspaltung (vgl. Gl. 29), tritt also unter Erhaltung der 4-Kohlenstoffkette auch der Vorgang:

$$(23)\quad CO_2H \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO_2H + O \rightarrow CO_2H \cdot C(OH) : C(OH) \cdot CO_2H + H_2O,$$

anscheinend durch niedrigeres Potential begünstigt, ein. Sehr viel leichter verlaufen die ersten wie die weiteren Oxydationsvorgänge in alkalischer Lösung, also an den Ionen, $'CO_2 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO_2'$. Hier entstehen neben viel Karbonat hauptsächlich Oxalat, bzw. Formiat neben CO. Ersteres ist an Nickel- oder Eisenanoden, also bei niederem Potential, letzteres an Platinanoden, also bei höherem Potential, das vorwiegende Produkt, ohne daß das andere dabei ganz verschwindet. Da Formiate nicht aus Oxalaten anodisch entstehen, muß jedes dieser Salze in der Hauptsache auf anderem Wege, über ein besonderes primäres Oxydationsprodukt hinweg sich bilden. Anscheinend bleibt bei niederem Anodenpotential zunächst die 4-Kohlenstoffkette erhalten; im Elektrolyten tritt in der Tat dann in reichlicherem Maße Dioxyweinsäure $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ auf; deren weiteres Oxydationsprodukt wäre die Oxalsäure, während die bei höherem Potential entstehenden 3-C-Aldehydsäuren bei weiterer Oxydation, vermutlich neben der dann über Glyoxal entstehenden Oxalsäure, unter CO_2-Abspaltung die Aldehydoxydation geben und CO und Ameisensäure liefern.

So lange bei solchen Oxydationen die Kohlenstoffkette der Ausgangssäure noch unversehrt bleibt, kann der anodische Oxydationsvorgang durch kathodische Reduktion wieder rückgängig gemacht werden; ist aber eine Aufspaltung der Kohlenstoffkette eingetreten, so ist, wie früher (S. 635) schon betont wurde, Gleiches nie mehr möglich.

Die β-Oxysäuren enthalten wieder eine CH_2-Gruppe an der Karboxylgruppe und geben demgemäß wieder die Kolbesche Reaktion: so entsteht durch Elektrolyse des β-amyloxypropionsauren Kaliums mit 50% Ausbeute der Diamylester des 1,4-Butandiols:

$$(24)\quad 2\,C_5H_{11}OCH_2 \cdot CH_2CO_2' + 2\oplus \rightarrow C_5H_{11}O(CH_2)_4OC_5H_{11} + 2\,CO_2\text{ [1]}.$$

Im Gegensatz zu den Oxysäuren geben α- und γ-Ketokarbonsäuren die Kolbesche Reaktion und liefern dabei Diketone[2]), wenn ihre Kaliumsalze in höchstkonzentrierter Lösung in der für die Elektrolyse der Estersalze beschriebenen Weise anodisch oxydiert werden. So liefert brenztraubensaures Kali, freilich in nur geringer Ausbeute, Diacetyl:

$$(25)\quad 2\,CH_3CO \cdot CO_2' + 2\oplus \leftarrow CH_3CO \cdot COCH_3 + 2\,CO_2,$$

während hauptsächlich die dem Vorgange (4) entsprechende Oxydation

$$(26)\quad CH_3CO \cdot CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

[1]) J. Hamonet, Compt. rend. **132**, 259 (1901); Bull. Soc. Chim. **33**, 513 (1905).
[2]) H. Hofer, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 650 (1900).

stattfindet. Sehr viel günstiger verläuft die Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium, welches hierbei in einer Ausbeute von 50 % 2,7-Oktandion gibt:

$$(27)\qquad 2\,CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2' \rightarrow \begin{array}{c} CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array} + 2\,CO_2\,,$$

während daneben auch Oxydation des Restes $CH_3CO\cdot CH_2\cdot CH_2-$ zu Essigsäure und Kohlendioxyd stattfindet.

Ganz ausschließlich tritt die dem Vorgange (4), also der Methylalkoholbildung bei der Acetatelektrolyse, entsprechende Oxydation hervor bei der Elektrolyse der Alkalisalze von Polyoxykarbonsäuren[1]); so gibt das Salz der d-Glukonsäure durch folgende Vorgänge d-Arabinose:

$$(28)\qquad \begin{array}{c} CH_2OH\cdot(CHOH)_3\cdot CHOHCO_2' + OH' + 2\oplus \\ \rightarrow CH_2OH\cdot(CHOH)_3\cdot CH(OH)_2 + CO_2 \\ CH_2OH\cdot(CHOH)_3\cdot CH(OH)_2 \rightarrow CH_2OH\cdot(CHOH)_3\cdot CHO + H_2O \end{array}$$

Es findet also ein Abbau zu einem Aldehyd statt, der 1 Kohlenstoffatom weniger enthält als die Karbonsäure. In solcher Weise sind weiter l-Arabonsäure in l-Erythrose, i-Erythronsäure in i-Glycerinaldehyd, i-Glycerinsäure in Glykolaldehyd und Glykolsäure in Formaldehyd verwandelt werden. Auch auf Polyoxydikarbonsäuren läßt sich diese Reaktion anwenden; Weinsäure z. B. gibt dabei Glyoxal:

$$(29)\qquad \begin{array}{c} CH(OH)CO_2' \\ | \\ CH(OH)CO_2' \end{array} + 2\,OH' + 4\oplus \rightarrow \begin{array}{c} CHO \\ | \\ CHO \end{array} + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Analog gibt endlich eine Oxyaminosäure den um 1 Kohlenstoffatom ärmeren Oxy- neben dem Aminoaldehyd; Serin, $HOCH_2\cdot CHNH_2\cdot COOH$, z. B. wird durch Elektrolyse folgendermaßen abgebaut:

$$(30\,a)\qquad HOCH_2\cdot CHNH_2\cdot CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow OHC\cdot CH_2OH + CO_2 + NH_3$$

oder

$$(30\,b)\qquad HOCH_2\cdot CHNH_2\cdot CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow OHC\cdot CH_2NH_2 + CO_2 + H_2O.$$

ε) *Elektrolyse von Gemischen der Alkalisalze verschiedener Säuren.*

Die für die Entstehung des Methylalkohols bei der Elektrolyse des Kaliumacetats gegebene Gleichung: $CH_3CO_2' + OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3OH + CO_2$ zeigt die Möglichkeit, daß auch verschiedene Anionen bei der Entladung analog der KOLBEschen Reaktion zusammentreten können. In ähnlicher Weise können auch andere anorganische Anionen mit den beim Zerfall der Karbonsäure auftretenden Alkylgruppen reagieren, z. B. entsteht bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumjodid und -propionat neben viel freiem Jod eine sehr kleine Menge Aethyljodid, und bei Gegenwart von Kaliumnitrit statt des Jodids entsteht spurenweise Nitroäthan[2]). Daß diese Synthesen nur in so geringer Ausbeute verlaufen, kann nicht wundernehmen, da J' außerordentlich viel leichter entladbar ist als $C_2H_5CO_2'$, und NO_2' sehr leicht zu NO_3' oxydiert wird, die Konzentrationen dieser Anionen an der Anode also auf sehr kleine Beträge vermindert sein müssen, wenn das zur Entladung der $C_2H_5CO_2'$ erforderliche Potential erreicht ist. Sehr viel günstiger muß die Synthese von Alkylchloriden an der Anode vor

[1]) C. NEUBERG, Biochem. Z. 7, 527 (1908); 24, 152 (1910); vgl. hierzu K. ELBS, Z. Elektroch. 16, 136 und 18, 665.

[2]) W. v. MILLER und H. HOFER, Ber. d. D. Chem. Ges. 28, 2436 (1895).

sich gehen, und in der Tat entsteht z. B. bei der Elektrolyse von kapronsaurem Kalium mit Chlorkalium in guter Ausbeute Chlorpentan [1]):

$$C_5H_{11}CO_2' + Cl' + 2\oplus \rightarrow C_5H_{11}Cl + CO_2. \quad (31)$$

In ähnlicher Weise erzielte schon WURTZ [2]), durch gleichzeitige Elektrolyse der Kaliumsalze zweier aliphatischen Karbonsäuren durch Verknüpfung verschiedener Kohlenwasserstoffreste die Synthese von Kohlenwasserstoffen. Leicht gelingt auch die Synthese von Monokarbonsäuren, wenn man eine Lösung an die Anode bringt, welche gleichzeitig Kaliumsalze einer aliphatischen Säure und eines Dikarbonsäureesters enthält [3]). So entsteht aus äthylesterbernsteinsaurem und essigsaurem Kalium Buttersäureäthylester oder bei Ersatz des Acetats durch isobuttersaures Kalium Isobutylessigsäureäthylester:

$$CH_3 \cdot CO_2' + C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 2\,CO_2. \quad (32)$$

$$(CH)_3)_2CH \cdot CO_2' + C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 + 2\,CO_2. \quad (33)$$

Elektrolysiert man ferner ein Kaliumsalz einer Ketosäure zugleich mit Kaliumacetat, so kann man die Synthese von Ketonen durchführen, z. B. aus essigsaurem und lävulinsaurem Kalium Methylpropylketon [4]):

$$CH_3 \cdot CO_2' + CH_3COCH_2CH_2 \cdot CO_2' + 2\oplus \rightarrow CH_3COCH_2CH_2 \cdot CH_3 + 2\,CO_2. \quad (34)$$

Neben diesen zwischen den Anionen $R'CO_2'$ und $R''CO_2'$ vor sich gehenden Vorgängen:

$$R'CO_2' + R''CO_2' + 2\oplus \rightarrow R' \cdot R'' + 2\,CO_2 \quad (35)$$

sind stets auch die Vorgänge:

$$2\,R'CO_2' + 2\oplus \rightarrow R' \cdot R' + 2\,CO_2 \quad (36)$$

und

$$2\,R''CO_2' + 2\oplus \rightarrow R'' \cdot R'' + 2\,CO_2 \quad (37)$$

möglich und finden auch tatsächlich statt.

Der Umfang der einzelnen Vorgänge ist in jedem Falle außer durch die Entladungspotentiale der betreffenden Anionen durch ihre relativen Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt, welche, wie stets, stark von der Konstitution der reagierenden Stoffe abhängen. Die Synthese von Körpern $R' \cdot R''$ wird auch bei annähernder Gleichheit der zur Entladung von $R'CO_2'$ und $R''CO_2'$ erforderlichen Potentiale durch Elektrolyse also nur dann mit befriedigender Ausbeute gelingen, wenn die Geschwindigkeit, mit der aus den entladenen Anionen die Reste R' und R'' zusammentreten, etwa gleich oder größer ist als die, mit welcher diese mit je ihresgleichen sich vereinigen; dieser Bedingung braucht durch die Natur der Stoffe nicht immer entsprochen zu sein, und dann gelingt die Synthese von $R' \cdot R''$ bei der Elektrolyse nicht oder wenigstens nicht in erheblichem Maße.

ζ) *Elektrolyse der Natriumverbindungen von Körpern der Art des Molansäureesters.*

Verbindungen, welche an einer CH_2-Gruppe zwei Karboxyl- oder zwei Acylgruppen oder je eine von diesen enthalten, geben in alkoholischer Lösung mit

---

[1]) H. HOFER und M. MOEST, Lieb. Ann. **323**, 286 (1902).

[2]) Jahresber. f. Ch. 1855, S. 575.

[3]) W. v. MILLER und H. HOFER, Ber. d. D. Chem. Ges. **28**, 2427 (1895), und Z. Elektroch. **4**, 55 (1897).

[4]) H. HOFER, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 656 (1900).

Natrium salzartige Körper, welche durch Eintritt von 1 *Na* für 1 *H* der CH_2-Gruppe entstanden gedacht werden können. Diese in wässeriger Lösung meist weitgehender Hydrolyse anheimfallenden Salze sind in wässerig-alkoholischer Lösung Leiter des Stromes. Bei der Elektrolyse treten an der Anode zwei der mit dem Natrium verbundenen Reste, also die Anionen dieser Salze, zu höhermolekularen Körpern zusammen. So gibt z. B. die Elektrolyse des Natriummalonsäureesters $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ nach:

$$(38) \qquad 2\,CH(CO_2C_2H_5)' + 2\oplus \rightarrow \begin{array}{l} CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ | \\ CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{array}$$

Aethantetrakarbonsäureester, oder die des Natriumacetylacetons

$$CH_3COCHNaCOCH_3$$

nach

$$(39) \qquad 2\,(CH_3CO)_2CH' + 2\oplus \rightarrow \begin{array}{l} CH(COCH_3)_2 \\ | \\ CH(COCH_3)_2 \end{array}$$

Tetracetyläthan [1]).

Dieser als synthetische Reaktion der KOLBEschen Reaktion äußerlich ähnliche Vorgang hat offenbar mit letzterer sehr wenig zu tun, sondern gehört, streng genommen, zu den die Polymerisierung von Anionen herbeiführenden Anodenvorgängen. Unter diesen ist er mit der Entstehung von Tetrathionat insofern nahe verwandt, als auch die vorgenannten Synthesen mit Hilfe von Jod ausführbar sind, und zwar mit viel besserer Ausbeute, als es nach den bisherigen Erfahrungen durch Elektrolyse gelingt. Vielleicht aber wird die letztere hier bessere Ausbeuten liefern, wenn man sie unter Berücksichtigung der wahren Natur der Vorgänge nicht, wie bisher geschehen, mit hohem, sondern mit niedrigem Anodenpotential durchführt, gegebenenfalls mit Hilfe von etwas Jodkalium als Katalysator.

d) Elektrolytische Oxydation von Anionen zu sauerstoffreicheren Anionen.

Von den einfachen Anionen gehen bei der Elektrolyse die der Halogene in die sauerstoffhaltigen Anionen der Hypohalogenite und Halogenate über; aber es wurde im vorigen Kapitel (S. 666) dargelegt, daß es sich bei diesen wichtigen Vorgängen im wesentlichen nicht um eine Einwirkung des anodisch abgeschiedenen Sauerstoffs handelt. In vieler Hinsicht analog den Anionen der Halogene ist dasjenige des Schwefels [2]); das Potential einer Platinelektrode gegen eine bei 20° mit Schwefel gesättigte 6-*n*-Schwefelnatriumlösung beträgt $\varepsilon_h = -0{,}323$ Volt. Wird eine konzentrierte Lösung von Schwefelnatrium Na_2S elektrolysiert, so findet an der Anode nichts als Abscheidung von *S* durch Entladung von S'' statt:

$$S'' + 2\oplus \rightarrow S.$$

Der freigewordene Schwefel aber löst sich, zumal in der Wärme, rasch unter Bildung von Polysulfiden im Schwefelnatrium auf:

$$S'' + xS \rightleftarrows S''_{1+x},$$

wobei 1 + x den Betrag 5 noch etwas übersteigen kann. Die Erscheinung ist ganz analog derjenigen, daß anodisch abgeschiedenes Brom oder Jod in Gestalt von

[1]) S. G. MULLIKEN, Am. Chem. Jour. **15**, 523 (1893); C. ULPIANI und G. A. RODANO, Atti d. R. Acc. d. Lincei **14**, I, 110 (1905).

[2]) Ueber das elektromotorische Verhalten des Schwefels s. F. W. KUESTER, Z. Elektroch. 8, 496 (1902). Z. anorg. Ch. **43**, 53 u. **44**, 431 (1905). Vgl. auch L. BRUNER und I. ZAWADZKI, Anz. Akad. d. Wissensch. Krakau 1909, 267.

Polyhalogeniden in Lösung gehen. Ganz wie deren Anionen nun an der Kathode wieder zu den einfachen Halogenionen reduziert werden, ist es auch beim Schwefel[1]:

$$S_{1+x}'' + 2x \ominus \rightarrow (1+x) S'';$$

in einer ohne Diaphragma bei etwa 70° elektrolysierten, starken Schwefelnatriumlösung tritt, wenn die Stromdichte an der Kathode nicht eine sehr hohe ist, ganz ähnlich wie z. B. bei der Elektrolyse einer Jodwasserstofflösung, sehr bald ein nahezu stationärer Zustand ein, bei welchem die an der Anode geschehenden Veränderungen an der Kathode in jedem Augenblick wieder rückgängig gemacht werden. Arbeitet man mit Diaphragma, so entstehen an der Anode Polysulfide, bis das der Verbindung Na_2S_5 entsprechende Atomverhältnis im Elektrolyten an der Anode erreicht ist. Dann wird auf der Anode Schwefel abgeschieden, welcher durch starke Widerstandssteigerung die Stromstärke erheblich vermindert. Jetzt finden solche Teile des Elektrolyten, welche noch nicht mit Schwefel gesättigt sind, Zeit, an die Anode zu gelangen, lösen hier den Schwefel auf, der Stromdurchtritt und die Schwefelabscheidung werden wieder stärker, und dies Spiel wiederholt sich periodisch[2] (vgl. S. 293).

In verdünnter Natriumsulfidlösung, also bei höherem Anodenpotential, tritt bei geeigneter Stromdichte Sauerstoffentladung ein und zugleich Oxydation des S'' zu sauerstoffhaltigen Anionen, und diese Vorgänge erreichen erst mit der Erzeugung von Sulfaten ihr Ende. Welche der zu vermutenden Zwischenprodukte hierbei auftreten, ist noch nicht sichergestellt[3].

Den Halogenionen ebenfalls in vieler Hinsicht analog sind die Cyanionen. Das den freien Halogenen entsprechende Cyangas gibt beim Einleiten in Kalilauge Cyanid und Cyanat: $C_2N_2 + 2KOH \rightarrow KCN + KCNO + H_2O$. Danach erscheint das Cyanat als Analogon der Hypohalogenite, denen es sich aber sonst durchaus unähnlich verhält, indem es keine bleichenden, überhaupt kaum mehr oxydierende Eigenschaften besitzt, und andererseits schon durch Schmelzen von Cyankalium mit leicht reduzierbaren Metalloxyden durch dessen Oxydation erhalten werden kann. Auch durch Elektrolyse kann Cyankalium vollständig in cyansaures Kalium verwandelt werden, wenn man eine gut bewegte, 4- bis 6-normale Lösung jenes Salzes mit $D_A = 0{,}01$ bis 0,04 Amp./qcm elektrolysiert[4]. Man wird, da die Cyansäure in wässeriger Lösung sehr leicht in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, zweckmäßig mit alkalischem Elektrolyten arbeiten. Ob hierbei der Anodenvorgang in einer Entladung von CN' zu Cyangas besteht, welches dann sekundär mit dem kathodischen Alkali Cyanat gibt, oder ob, was wahrscheinlicher ist, an der Anode eine primäre Oxydation von CN' zu CNO' erfolgt, ist noch nicht festgestellt.

Mannigfache Anwendung erfährt die elektrolytische Oxydation sauerstoffärmerer zu sauerstoffreicheren Anionen. Mehrere hierher gehörende Vorgänge lernten wir schon kennen, so die Oxydation der NO_2' zu NO_3' als einen bei der elektrolytischen Nitritbereitung möglichst, z. B. durch Benutzung von Eisenanoden (S. 614), zu vermeidenden Nebenvorgang, diejenige der SO_3'' zu SO_4'' als steten Begleiter der Dithionatbildung (S. 836), oder die Oxydation der ClO' bzw. BrO' zu ClO_3' bzw. BrO_3' (S. 663) bei der Elektrolyse alkalischer Hypohalogenitlösungen.

Als präparatives Verfahren von Wichtigkeit ist die elektrolytische Oxydation selenigsaurer zu selensauren Salzen; durch Elektrolyse gehen die Selenite ganz glatt in wässeriger Lösung, und ohne daß ein der Dithionatbildung analoger

---

[1] A. BROCHET, Z. Elektroch. 9, 509 (1903).

[2] K. KOELICHEN, Z. Elektroch. 7, 609 (1901).

[3] F. DURKEE, Am. Chem. Jour. 18, 525 (1896) und SCHEURER-KESTNER, Bull. Soc. Chim. [3] 17, 99 (1897).

[4] E. PATERNO und E. PANNAIN, Chem. Z. 1904, 2, 982; vgl. auch S. 537, Fußnote 2.

Vorgang stattfindet, in Selenate über, wenn man eine beliebige Lösung eines Alkaliselenits zwischen Platinelektroden, z. B. bei $D_A = 0{,}018$ Amp./qcm, so lange elektrolysiert, bis alles Selenit verschwunden ist[1]). Das Selenit, nicht aber das Selenat, wird in der dabei die Kathode umgebenden alkalischen Lösung auch reduziert, und zwar zu freiem Selen; dieses aber überzieht die Kathode als ein dünner, die weitere Reduktion um so vollständiger ausschließender Ueberzug, je geringer die kathodische Stromdichte ist[2]).

Die gleiche Darstellungsweise ohne Diaphragma für die tellursauren Salze anzuwenden, verbietet der Umstand, daß diese unter allen Umständen stark zu Tellur kathodisch reduziert werden[3]).

Ebenfalls von großem Vorteil gegenüber den umständlichen, rein chemischen Darstellungsweisen ist die elektrolytische Darstellung der Alkaliperjodate[4]) und besonders der Ueberjodsäure[1]). An glatten Platinanoden erfolgt die Oxydation der jodsauren Salze mit befriedigender Ausbeute nur in alkalischer Lösung und zwar tritt sie schwerer ein als der Beginn der Sauerstoffentwicklung. Die Perjodatbildung ist also stets von dieser begleitet und verläuft mit um so besserer Stromausbeute, je höher das Anodenpotential und die JO_3'-Konzentration an der Anode sind. Um beiden Anforderungen tunlichst zu genügen, muß man die bei sehr großer Stromdichte an der Anode eintretenden Verarmungen an JO_3' vermeiden (vgl. S. 817), und arbeitet zweckmäßig bei einer mittleren Stromdichte, z. B. von $D_A = 0{,}01$ Amp./qcm. Die Temperatur hält man dabei, dem Anodenpotential zuliebe, möglichst tief. Man elektrolysiert z. B. eine 1-n-alkalische Lösung von 30 g Kaliumjodat in 1 Liter bei Gegenwart von Chromat bei 10° bis alles Jodat in Perjodat umgewandelt ist.

Unter den genannten Bedingungen der Elektrolyse steigt die Stromausbeute in dem Maße wie das Anodenpotential durch die Sauerstoffentwicklung erhöht wird, allmählich auf 67 % an und geht erst, wenn die Jodatkonzentration erheblich abgenommen hat, allmählich abwärts bis alles Jodat oxydiert ist. Beim Eindampfen des alkalischen Elektrolyten erhält man das leichter lösliche, vom Hydrat H_5JO_6 sich ableitende Kaliumperjodat $K_2H_3JO_6$, $3\,H_2O$, beim Neutralisieren des Elektrolyten mit Schwefelsäure aber scheidet sich das sehr schwer lösliche, normale Perjodat KJO_4 als Kristallmehl zum größten Teil aus. Elektrolysiert man aber eine alkalische Natriumjodatlösung, so fällt während der Elektrolyse das sehr schwer lösliche Perjodat $Na_2H_3JO_6$ als feinpulveriger Niederschlag aus.

In neutraler oder saurer Lösung werden die Jodate an glattem Platin nur mit verschwindend kleiner Stromausbeute oxydiert. Durch Benutzung einer Bleisuperoxydanode und durch deren katalytische Wirksamkeit (S. 811) kann aber die Oxydation einer sauren Jodatlösung bzw. diejenige der freien Jodsäure zu Ueberjodsäure mit sehr guter Stromausbeute durchgeführt werden. Man benutzt hierbei als Anodenraum eine als Diaphragma dienende Tonzelle und elektrolysiert in dieser eine 50prozentige Jodsäurelösung an einer aus einem U-förmig gebogenen und mit Bleisuperoxyd überzogenen Bleirohr bestehenden, von Kühlwasser durchflossenen Anode, während im Kathodenraum verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt sich befindet. Bei $D_A = 0{,}28$ Amp./qcm und 12 bis 13° läßt sich unter Aufwendung des Vierfachen der zur Oxydation der Jodsäure notwendigen Strommenge Ueberjodsäure frei von Jodsäure in einer Materialausbeute von 95 % gewinnen. Die in die Anodenlösung aus dem Kathodenraum eingedrungenen Anteile der Schwefelsäure verbleiben in der Mutterlauge, wenn man

[1]) E. Mueller, Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 4262 (1903).
[2]) Unter Leitung von E. Mueller im Dresdener Laboratorium ausgeführte Diplomarbeit von H. Menzel 1920.
[3]) E. Mueller, Z. Elektroch. **7**, 509 (1901); **10**, 49 (1904).
[4]) E. Mueller und O. Friedberger, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 2655 (1902).

durch Abdampfen der Anodenlösung die kristallisierte Ueberjodsäure H_5JO_6 darstellt.

Von technischer Bedeutung ist es, daß man Chlorsäure bzw. Chlorate durch elektrolytische Oxydation leicht und glatt in Ueberchlorsäure bzw. Perchlorate überführen kann[1]).

Der Vorgang bedarf, wie die Erfahrung gelehrt hat, möglichst hohen Anodenpotentials; er verläuft daher am günstigsten am glatten Platin, bei hoher Stromdichte und bei niederer Temperatur, während die Konzentration der Chlorsäure oder ihrer Salze nur von geringem Einfluß auf die Ausbeute ist. Platinierung der Anode vermindert die Stromausbeute, mit welcher Perchlorat erzeugt wird, auf ganz geringfügige Beträge. Auch schon ein kleiner Gehalt an freiem Alkali im Elektrolyten ist sehr schädlich; doch läßt sich seiner Wirkung durch Steigerung der Stromdichte entgegenarbeiten.

Auf rein chemischem Wege entstehen nach den bisher vorliegenden Erfahrungen überchlorsaure aus chlorsauren Verbindungen in reichlicherem Maße nur durch Oxydation mit Persulfat[2]), in geringer Menge auch mit Ozon, also stets mit hohem Oxydationspotential. Sehr viel leichter und häufiger bilden sie sich dadurch, daß Chlorate bzw. freie Chlorsäure — analog wie die unterchlorigsauren Verbindungen beim Uebergange in chlorsaure — von selbst in überchlorsaure und niedriger oxydierte Verbindungen des Chlors zerfallen. So geht Chlorsäure bei gesteigerter Konzentration, beim Eindampfen oder bei der Einwirkung konzentrierter Säuren auf Chlorate, in Ueberchlorsäure und chlorige Säure über:

$$2\,HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2,$$

welche letztere mit der Chlorsäure das gemischte Anhydrid Chlordioxyd bildet:

$$HClO_3 + HClO_2 \rightarrow H_2O + 2\,ClO_2.$$

Wenngleich der Elektrolytsauerstoff bei dem hohen Anodenpotential, welches bei der Perchloratherstellung herrschen muß, sehr wohl die Fähigkeit besitzen kann, ClO_3' zu ClO_4' zu oxydieren, so ist doch andererseits bei diesem Potential auch die Entladung der ClO_3' möglich. Tritt diese aber ein, so würden die entladenen ClO_3 bei ihrer Wechselwirkung mit Wasser dicht an der Anode sehr konzentrierte Chlorsäure geben, welche aber alsbald von selbst in Ueberchlorsäure und chlorige Säure zerfallen müßte. Es ist daher auch möglich, daß die ClO_3' bei bzw. nach ihrer Entladung mit dem Wasser im Sinne der Gleichung

$$2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus \rightarrow HClO_4 + HClO_2 + O$$

sich umsetzen. Die chlorige Säure aber wird sehr leicht durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff zu ClO_3' oxydiert, muß also, wenn sie neben Sauerstoff an der Anode auftritt, sofort von diesem oxydiert werden. Diese Auffassung würde die elektrolytische Perchloratbildung einerseits mit der rein chemischen, auf der Selbstzersetzung der Chlorsäure beruhenden Entstehung dieser Verbindungen, andererseits mit der anodischen Chloratbildung (S. 664) in Parallele setzen. Die folgende Zusammenstellung zeigt diese Beziehungen:

	Perchlorat:
rein chemisch:	$2\,HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2$
elektrolytisch:	$\begin{cases} 2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus \rightarrow HClO_4 + HClO_2 + O \\ HClO_2 + O \rightarrow HClO_3. \end{cases}$

[1]) Graf STADION, Ann. Phys. [1] 52, 218 (1816); H. KOLBE, Jour. prakt. Ch. 41, 137 (1847); F. HABER und S. GRINBERG, Z. anorg. Ch. 16, 225 (1897); F. FOERSTER, Z. Elektroch. 4, 386 (1898); F. WINTELER, ebenda, 5, 49 u. 217 (1899); 7, 635 (1901); W. OECHSLI, ebenda 9, 807 (1903).

[2]) E. L. MACK, Jour. Phys. Chem. 21, 238 (1917). — Die Entstehung des Perchlorats in den natürlichen Salpeterlagern ist noch unaufgeklärt; man vermutet meist eine Einwirkung von Mikroorganismen.

Chlorat:

rein chemisch: $3\,HClO \rightarrow HClO_3 + 2\,HCl$

elektrolytisch: $6\,ClO' + 3\,H_2O + 6 \oplus \rightarrow 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O$.

Für die Herstellung der Perchlorate geht man zweckmäßig von dem leicht löslichen Natriumchlorat aus, welches bei $D_A = 0{,}02$ bis 0,08 Amp./qcm und bei 10° in 25prozentiger Lösung sehr weitgehend in Perchlorat übergeführt werden kann, ohne daß die Stromausbeute unter 90% herabgeht. Man tut aber gut, die Oxydation bis zum Verschwinden des Chlorats durchzuführen, was zuletzt natürlich mit verschlechterter Stromausbeute geschieht. Auch bei etwas höherer Temperatur, z. B. bei 27°, ist die Perchloratdarstellung noch gut durchführbar, doch muß man dann die Stromdichte auf 0,15 bis 0,20 Amp./qcm steigern[1]), wobei darauf zu achten ist, daß bei dieser Temperatur an den bei der Perchloratherstellung vorteilhaften Nickel- oder Eisenkathoden bei zu kleiner D_K auch Reduktion eintreten, aber bei der genannten Stromdichte, sicherer jedenfalls wieder durch einen Chromatzusatz, vermieden werden kann. Unter solchen Umständen kann z. B. eine etwa 20prozentige, anfangs noch etwa 1% $NaCl$ enthaltende $NaClO_3$-Lösung bis auf wenige Hundertteile mit mehr als 50% Gesamtstromausbeute und 5 Volt in $NaClO_4$ übergeführt werden[1]).

Eine weitgehende Umwandlung des Chlorats in Perchlorat empfiehlt sich mit Rücksicht darauf, daß das Natriumperchlorat zerfließlich ist und für die technische Verwendung des Perchloratsauerstoffs in das schwer lösliche Kaliumsalz durch Fällen mit Chlorkalium übergeführt werden muß. Ist die Lösung noch erheblich chlorathaltig, so scheidet sich, auch wenn sie von der Sättigung an $KClO_3$ weit entfernt ist, dennoch das Perchlorat stets mit einem Chloratgehalt von mehreren Prozenten aus; es bildet also mit dem Chlorat eine feste Lösung. Kristallisiert man das Kaliumperchlorat so um, daß man seine bei 100° gesättigte Lösung nur mäßig, z. B. auf 70 bis 55°, abkühlt, so enthält das dabei sich abscheidende $KClO_4$ weniger als 1% $KClO_3$[2]), was für seine technische Anwendung genügt. Beim Umsetzen einer ganz chloratarmen $NaClO_4$-Lösung mit KCl erhält man aber sofort ein Salz von hinreichendem Reinheitsgrade.

Diese Momente sind auch bei der elektrolytischen Verarbeitung einer Kaliumchloratlösung auf Perchlorat zu berücksichtigen. Auch diese Umwandlung ist mit ähnlichem Erfolge unter den für das Natriumsalz angegebenen Bedingungen durchführbar. Man läßt den Elektrolyten dafür das Bad zweckmäßig rasch durchströmen, wobei er den größten Teil des fein ausgeschiedenen Kaliumperchlorats mitreißt und in den Sammelgefäßen absetzt. Dabei aber scheidet sich sehr leicht auch auf der Anode etwas Perchlorat als spannungssteigernde Kruste ab, so daß diese unmittelbare Gewinnung des — freilich wiederum zunächst recht unreinen — $KClO_4$ trotzdem sie mit 80 bis 90% Stromausbeute durchführbar ist, nur mit erheblich geringerer Energieausbeute als die des $NaClO_4$ im Dauerbetriebe durchzuführen ist.

Die Perchlorate werden technisch im großen hergestellt, und zwar im Anschluß an die elektrolytische Herstellung der Chlorate. Das kann freilich nicht unmittelbar geschehen, denn für die Gewinnung von Chlorat sind Anoden aus Eisenoxyduloxyd zulässig, für die von Perchlorat aber sind solche aus Platin unbedingt erforderlich. Dort arbeitet man, wenigstens in schwach saurer Lösung, zweckmäßig mit heißem Elektrolyten, hier aber bedarf der Elektrolyt, um trotz

---

[1]) E. Blau und R. Weingand, Z. Elektroch. 27, 1 (1921). — Bei $D_A = 0{,}21$ Amp./qcm erhielt W. Oechsli (a. a. O.) bei 80° mit einer Lösung von 250 g $NaClO_3$/l noch etwa 40% Stromausbeute, und nach J. G. Williams, (Chem. Z. 1920, I, 451) kann man bei $D_A = 0{,}45$—$0{,}50$ Amp./qcm und 600—700 g $NaClO_3$/l sogar bis 60° gehen, ohne daß die Stromausbeute unter 85% herabgeht.

[2]) E. Blau und R. Weingand a. a. O.

hoher Stromdichte auf geeigneter Temperatur zu bleiben, besonderer Maßnahmen zur Kühlung. Immerhin kann man eine in einen zur Chloridelektrolyse geeignetem Bade weitgehend mit Chlorat angereicherte Lösung nach Ueberführung in ein zweites für die Perchloratgewinnung eingerichtetes Bad weiter elektrolysieren und so schließlich eine Natriumchloridlösung stufenweise in eine Perchloratlösung verwandeln. In chloridhaltiger Chloratlösung tritt die Perchloratbildung erst ein, wenn fast alles Chlorid in Chlorat verwandelt ist, da sie offenbar eines höheren Anodenpotentials bedarf als die Chloridelektrolyse. Je höher die Konzentration des Chlorats und die Stromdichte ist, bei um so höherem Chloridgehalt des Elektrolyten beginnt die Perchloratbildung, doch ist die Chloridelektrolyse stets in solchem Grade der bevorzugte Vorgang, daß eine schwach chloridhaltige Chloratlösung schon im Beginn der Elektrolyse völlig chloridfrei wird. Die Chloratbildung verläuft bei stark sinkender Chloridkonzentration mit beträchtlich verminderter Stromausbeute. Ueber die Konzentrationen, bei denen man zweckmäßig zur Perchloratelektrolyse übergeht, liegen noch keine Untersuchungen vor. Dieser Uebergang ist ohne Aenderung am Elektrolyten ohne weiteres möglich, wenn dieser schwach sauer ist; gewinnt man aber das Chlorat in alkalischer Lösung, so erfordert die elektrolytische Perchloratbildung im gleichen Elektrolyten, falls seine Alkalität etwa 0,2 bis 0,3-Normalität nicht überschreitet, gute Anpassung von Stromdichte der Temperatur. Der stufenweise Verlauf des Ueberganges des Chlorids in Perchlorat über Hypochlorit und Chlorat läßt sich hierbei, zumal im ersteren Falle, leicht verfolgen.

Ueberchlorsaure Salze finden Verwendung in der Feuerwerkerei und zur Herstellung von Sprengstoffen auf Grund ihrer für manche Zwecke wertvollen Fähigkeit, ihren hohen Sauerstoffgehalt langsamer abzugeben, als es die Chlorate meist tun.

Ein stark explosives Salz der Ueberchlorsäure ist das Ammoniumperchlorat. Man gewinnt es nach A. Angeli leicht in gut kristallisierter Form, wenn man eine starke Chlorcalciumlösung bis zur Umwandlung in Perchlorat elektrolysiert und sie dann mit Chlorammonium zur Kristallisation eindampft. Das gegenüber dem Ammoniumperchlorat noch viel löslichere Chlorcalcium bleibt in Lösung, während jenes sich abscheidet. Die zur Gewinnung von Calciumperchlorat günstigsten Bedingungen sind noch nicht genauer untersucht. Daß die bei den Alkalisalzen gewonnenenen Erfahrungen nicht ohne weiteres verallgemeinert werden dürfen, lehrt die Beobachtung, daß in Chlorbaryumlösung bei $D_A = 0{,}15$ Amp./qcm auch bei 60° schließlich Perchlorat mit 50 bis 60% Stromausbeute erhalten werden kann[1]).

c) Unmittelbare elektrolytische Oxydation nicht ionisierter Molekeln.

Wie schon bei Erörterung der Theorie der elektrolytischen Oxydation hervorgehoben wurde, wirkt der an unangreifbaren Anoden elektrolytisch frei werdende Sauerstoff im allgemeinen nur träge ein auf leichter oxydierbare organische Körper. Es kommt daher zur Sauerstoffentwicklung, und bei dem dabei erreichten hohen Anodenpotential verbrennt der Elektrolytsauerstoff organische Verbindungen sehr leicht vollkommen bis zur Kohlensäure. Im Gegensatz zu der mannigfaltigen, erfolgreichen Anwendung, welche die elektrolytische Reduktion gerade für organische Verbindungen gefunden hat, ergaben sich bisher nur sehr wenige präparativ brauchbare elektrolytische Oxydationsverfahren, bei welchen man die Wirkung des Elektrolytsauerstoffs unmittelbar, z. B. an Platinanoden, zu gelinder Oxydation organischer Stoffe benutzen kann. Das Verhalten des Hydrochinons, welches an Platinanoden mit theoretischer Stromausbeute glatt zu Chinhydron oxydiert wird[2]), steht fast vereinzelt da.

[1]) E. Blau und R. Weingand, a. a. O.
[2]) L. Liebmann, Z. Elektroch. 2, 497 (1895); vgl auch E. Biilmann, Ann. de Chimie 15, 109 (1921).

In den weitaus meisten Fällen verläuft die unmittelbare elektrolytische Oxydation organischer Verbindungen sehr verwickelt und unter starken Materialverlusten durch Verharzungen und weitgehende Verbrennungen. Die im Anfang der neueren Entwicklung der Elektrochemie angestrebte anodische Oxydation z. B. von Anilin zu Anilinschwarz[1]) oder die Erzeugung anderer durch Oxydationsvorgänge entstehender Teerfarbstoffe an der Anode[2]) hat deshalb bisher in keinem Falle zu Ergebnissen geführt, welche sich mit denen der rein chemischen Verfahren messen könnten. Allerdings hat man, wohl durch die anfänglichen Mißerfolge in der Anwendung der elektrolytischen Oxydation auf organische Verbindungen entmutigt, die zur sicheren Klarstellung der Sachlage unumgängliche, rein wissenschaftliche systematische Durchforschung dieses Gebietes lange Zeit etwas vernachlässigt. Erst neuerdings hat Fr. FICHTER mit seinen Mitarbeitern[3]) begonnen, in dieser Richtung vorzugehen durch systematische Untersuchung des Verhaltens von Benzol und mehreren seiner Abkömmlinge, Phenol und Toluol, bzw. von Substitutionsprodukten des letzteren. Dabei zeigt sich, daß fast stets die Zahl der teils primär, teils sekundär gleichzeitig auftretenden Oxydationsprodukte eine beträchtliche, ihre Auffindung und Trennung oft eine sehr mühsame ist. In jedem einzelnen Falle aber müssen die gegenseitigen Beziehungen aller Produkte eines Anodenvorganges klargestellt und daraus die Bedingungen, unter denen der Vorgang etwa wesentlich auf die Erzeugung dieses oder jenes von ihnen hingelenkt werden kann, abgeleitet und experimentell erforscht sein, ehe man ein endgültiges Urteil über die Brauchbarkeit der elektrolytischen Oxydation in einem gegebenen Falle gewinnen kann. Unsere derzeitige Kenntnis der meisten anodischen Oxydationsvergänge ist etwa eine ähnliche, wie sie für die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen bestand, ehe ELBS die Wege zeigte, auf denen man diese Vorgänge auf bestimmte Produkte hinlenken kann und HABER das ganze Beobachtungsmaterial entwirrte und das Schema der gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Abschnitte des Reduktionsvorganges ermittelte. Die Zukunft wird lehren, wie weit Aehnliches bei anodischen Oxydationen erreichbar ist. Erschwert wird die Erreichung des Zieles dadurch, daß — im Gegensatz zur elektrolytischen Reduktion — nicht wie dort nur einzelne Atomgruppen, wie NO_2, CO usf., angegriffen, die Verbindungen im übrigen aber unverändert bleiben, sondern daß bei der elektrolytischen Oxydation, zumal am Platin, oft alle Teile der Molekeln organischer Verbindungen der Stromwirkung unterliegen. Selbst der Benzolkern erleidet Oxydation und gibt dabei zur Entstehung der so leicht und mannigfach weiteroxydierbaren *o*- bzw. *p*-Dioxybenzole Anlaß.

Deshalb haben wir heut kaum bei den einfachsten oxydierbaren, nicht ionisierten Molekeln einen etwas klareren Einblick in den Mechanismus der bei der anodischen Oxydation an ihnen sich vollziehenden Vorgänge. Als Beispiel, aus dem auch die Schwierigkeiten der Deutung erhellen, sei die Oxydation des Ammoniaks[4]) angeführt.

Die Beobachtungen lehren, daß Ammoniak in saurer Lösung, also in Gestalt von Ammoniumsalzen, der anodischen Oxydation widersteht, in alkalischer Lösung aber, als freies NH_3, ihr unterliegt. Sie verläuft an einer Platinanode in schwächer alkalischer bzw. in NH_3-ärmerer Lösung bei Stromdichten wie $D_A = 0{,}04$ Amp./qcm

[1]) GOPPELSROEDER, Farbelektrische Mitteilungen (Mühlhausen 1889) und Studien über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung, Veränderung und Zerstörung der Farbstoffe in Gegenwart oder in Abwesenheit vegetabilischer und animalischer Fasern (Mühlhausen 1891).

[2]) Z. B.: D. R. P. 116336; A. VOIGT, Z angew. Ch. 1894, S. 107.

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. **47**, 2003 (1914); Helv. Chim. Acta, **2**, 583 (1919); **3**, 22, 395, 410 (1920).

[4]) W. TRAUBE und A. BILTZ, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 3130 (1904); **39**, 166 (1906); E. MUELLER und F. SPITZER, Z. Elektroch. **11**, 917 (1905); Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 778 (1905); G. OESTERHELD, Z. anorg. Ch. **86**, 105 (1914); H. B. SEEBOHM, Dissert. Dresden 1920.

unter reichlicher Sauerstoffentwicklung; mit zunehmender NH_3-Konzentration oder auch bei gegebener NH_3-Konzentration und steigender Alkalität durch $NaOH$ steigt die Stromausbeute der Oxydation rasch von niederen Werten auf den theoretischen Betrag. Dieser starke Anstieg liegt bei der genannten Stromdichte z. B. bei 18° zwischen 5- und 9-n-NH_3, bei höherer Temperatur und auch bei kleinerer Stromdichte schon bei geringeren Konzentrationen. Als Oxydationsprodukte treten stets Ammoniumnitrat, Stickoxydul und Stickstoff auf; bei geringerer NH_3-Konzentration, zumal wenn noch freier Sauerstoff sich entwickelt, überwiegt durchaus das Nitrat, tritt aber bei steigender NH_3-Konzentration gegenüber den gasförmigen Oxydationsprodukten bald stark zurück. Unter diesen waltet dann der freie Stickstoff immer mehr vor. Stromdichte und Temperatur sind auf diese Mengenverhältnisse von geringem Einfluß.

An Elektroden aus Eisen verläuft die Ammoniakoxydation viel träger als am Platin, an solchen aus Kupfer führt sie, wie oben (S. 809) schon erwähnt, wenn diese sich in der alkalischen Lösung mit Kupferoxyd überziehen, quantitativ zu Nitrit, ohne daß gasförmige Produkte auftreten.

Die Oxydation des Ammoniaks muß hiernach, ähnlich wie die Erzeugung substituierter Ammoniake, von Aminen, bei der Reduktion von Nitroverbindungen, stufenweise vor sich gehen. Dabei kann die Reihe der primären Oxydationsprodukte wieder nur solche Verbindungen enthalten, die in der Molekel, ebenso wie NH_3, nur ein Atom N enthalten. In Analogie zur Reihe der Reduktionsstufen der Nitroverbindungen kann man sich hier die folgende denken:

$$HNH_2 \rightarrow HNHOH \rightarrow HNO \rightarrow NO_2' \rightarrow NO_3'.$$

Hierin ist HNO, die Grundsubstanz für die organischen Nitrosoverbindungen, in reinem Zustande noch unbekannt. An Platinanoden ist die Stromdichtepotentialkurve bei der Oxydation des NH_3 anodischer gefunden worden, als die des Nitrits und namentlich des als starkes Reduktionsmittel bekannten Hydroxylamins. Auch die als Polymeres von HNO zu denkende untersalpetrige Säure wird in alkalischer Lösung bei einem noch weniger anodischen Potential als das Nitrit oxydiert. An mit Kupferoxyd überzogener Anode liegen die Potentiale insofern von denen am Platin verschieden, als das NH_3 sich stärker depolarisierend verhält als das Nitrit. Danach versteht man, daß die Oxydation des Ammoniaks am Platin bis zum Nitrat, am Kupfer aber nur zum Nitrit führt.

Keinen Aufschluß gewinnt man aber hieraus über die Entstehung von Stickoxydul und freiem Stickstoff, die, als 2 Atome N in der Molekel enthaltend, auf sekundäre Vorgänge zurückgeführt werden müssen. Die hierfür etwa in Betracht zu ziehenden rein chemischen Vorgänge: $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$ und $2\,HNO \rightarrow H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ stimmen in den Eigenheiten ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten mit den für die elektrolytische Entwicklung von N_2 und N_2O maßgebenden Bedingungen, zumal ihrem Vorwiegen mit zunehmendem NH_3-Gehalt des Elektrolyten„ so wenig überein, daß sie außer Betracht bleiben müssen. Dagegen gibt die Elektrolyse alkalischer Hydroxylaminlösungen am Platin als anodische Oxydationsprodukte nur N_2O und N_2, und zwar in schwächer alkalischer Lösung vorwiegend das erstere, in stärker alkalischer vorwiegend das letztere Gas. Man ist daher wohl berechtigt, am Platin das Hydroxylamin als Zwischenprodukt der NH_3-Oxydation und als Muttersubstanz von N_2O und N_2 anzusehen, deren Entstehung man vielleicht (wieder in Analogie mit der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen) im Sinne des Schemas:

$$2\,HNHOH \rightleftarrows HN:NH + 2\,H_2O; \quad 2\,HNHOH \rightleftarrows HN\overset{O}{\frown}NH + H_2O$$

$$\text{I)}\ HN:NH + O \downarrow N_2 + H_2O \qquad HNHOH + O \downarrow H_2O + HNO \nearrow \qquad \text{II)}\ HN\overset{O}{\frown}NH + O \downarrow N_2O + H_2O$$

deuten kann, ohne mit den Beobachtungen in Widerspruch zu geraten. Die zunächst angenommenen Gleichgewichte müßten sich mit steigender Alkalität nach rechts verschieben und die dadurch zunehmende Geschwindigkeit der Oxydationsvorgänge I und II immer größere Teile der primären Produkte *HNHOH* und *HNO* der Weiteroxydation zu NO_3' entziehen. Die für steigende NH_3-Konzentration beobachtete Abnahme des Anodenpotentials könnte dies nur begünstigen.

An Kupferanoden aber wird Hydroxylamin glatt zu N_2 oxydiert, ohne daß Nitrit entsteht. An solchen müßte also bei der NH_3-Oxydation die Hydroxylaminstufe übersprungen werden, ähnlich wie es auch bei der Reduktion der Salpetersäure an Kupferkathoden früher (S. 612) geschlossen werden mußte. Die Gründe können aber zur Zeit weder für das eine noch für das andere angegeben werden.

Ueber den Verlauf der anodischen Oxydation nicht ionisierter organischer Verbindungen sind wir zur Zeit nur bei einigen einfachen aliphatischen Alkoholen, Aldehyden und Ketonen etwas genauer unterrichtet.

In verdünnter Schwefelsäure gelöst, wirken die einfachen aliphatischen Alkohole an Platin- oder Bleianoden als vollkommene Depolarisatoren[1]). Dabei gehen sie zunächst in Aldehyde bzw. Ketone über, welche aber ihrerseits, meist kaum oder nur wenig schwerer als die zugehörigen Alkohole, weiter oxydiert werden. Als verhältnismäßig schwer oxydierbar hat sich der Formaldehyd erwiesen; denn es gelingt, an glattem Platin bei $D_A = 0{,}0375$ Amp./qcm ihn aus einer Lösung von 160 g Methylalkohol in 1 Liter 2-*n*-Schwefelsäure mit 80 % Stromausbeute darzustellen; an platiniertem Platin aber bzw. am Bleisuperoxyd findet sehr bald weitergehende Oxydation zu Ameisensäure bzw. Kohlensäure statt. Aethylalkohol geht aber am glatten Platin unter den beim Methylalkohol wesentlich zum Formaldehyd führenden Bedingungen bereits größtenteils in Essigsäure über. Hält man aber das Potential der Anode so niedrig, daß es + 1,0 Volt nicht übersteigt, was nur bei sehr kleiner Stromdichte möglich ist, so kann auch Aethylalkohol an platinierter Anode mit quantitativer Stromausbeute nur bis zu Aldehyd oxydiert werden[2]). Bei den diese Oxydationen der Alkohole zu Aldehyden betreffenden Versuchen sind aber nur kleine Anteile der im Elektrolyten vorhandenen Alkoholmengen zu Aldehyden oxydiert worden. Mit zunehmender Konzentration der Aldehyde aber wird ihre Weiteroxydation zu den Säuren immer mehr erleichtert, während das Anodenpotential sich erhöhen muß, wenn die anfangs stärker wirkenden Depolarisatoren, die Alkohole, immer mehr verschwinden[3]). Bei äquivalenter Konzentration ist der Acetaldehyd seinem Potential nach in saurer Lösung ein stärkeres Reduktionsmittel als der Aetylalkohol[4]). Da jener zugleich für die anodische Sauerstoffentwicklung am Platin als starker Depolarisator wirkt, also rasch mit dem Elektrolytsauerstoff reagiert, muß er auch, wenn seine Konzentration bei der anodischen Oxydation des Aethylalkohols etwas höhere Beiträge annimmt, neben diesem oxydiert werden. Die Oxydation des Aethylalkohols kann also bei der Elektrolyse nicht dauernd beim Acetaldehyd aufgehalten und daher diese Verbindung nicht im größeren Maßstabe durch elektrolytische Oxydation dargestellt werden.

Dagegen könnte die Elektrolyse für die Gewinnung von Essigsäure unter Umständen in Betracht kommen. Verdünnte wässerige Lösungen von Alkohol lassen sich an Platindrahtnetzanoden mit befriedigender Stromausbeute zu Essigsäure oxydieren[5]), wobei ein Zusatz von Schwefelsäure für genügende Leitfähigkeit, eine Vorlage von gekühlter, verdünnter Schwefelsäure für das Zurückhalten des mit den

[1]) K. Elbs und O. Brunner, Z. Elektroch. **6**, 604 (1900).
[2]) O. Dony-Hénault, Z. Elektroch. **6**, 534 (1900).
[3]) K. Elbs und O. Brunner a. a. O.
[4]) J. Slaboszewicz, Z. phys. Ch. **42**, 343 (1903); vgl. auch E. Baur, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3723 (1901).
[5]) P. Askenasy, R. Leiser und N. Gruenstein, Z. Elektroch. **15**, 846 (1909).

Zellengasen entweichenden Aldehyds und seine gesonderte elektrolytische Oxydation sorgen muß. Eine Lösung von etwa 250 g Alkohol in 1 Liter läßt sich bei Gegenwart von 37 g H_2SO_4 bei 35° und einer D_A von etwa 0,2 Amp./qcm mit einer mittleren Stromausbeute von 72% und einer Klemmenspannung von 4,0 Volt, d. h. mit 9,1 Kilowattstunden auf 1 kg Essigsäure, so weit oxydieren, daß die Materialausbeute 80% beträgt. Dabei steigt die Stromausbeute anfangs beträchtlich an, wahrscheinlich in dem Maße als der leichter oxydierbare Aldehyd entsteht, um später, wenn die Konzentration der zu oxydierenden Stoffe sinkt, wieder zu fallen. Die entstehende Essigsäure geht zunächst zum Teil in Essigester über, der aber in dem Maße, als der Alkohol verbraucht wird, in dem Gleichgewicht $C_2H_5OH + C_2H_4O_2 \rightleftarrows C_2H_3O_2C_2H_5 + H_2O$ wieder verschwindet. Auch eine viel verdünntere Alkohollösung, wie sie z. B. durch Vergären von Zuckerrübenpreßsaft mit etwa 80 g Alkohol in 1 Liter zu gewinnen ist, kann mit befriedigender Stromausbeute oxydiert werden, wenn man die Stromdichte auf etwa 0,12 Amp./qcm herabsetzt und der Lösung als Sauerstoffüberträger etwas Chromsulfat zufügt. Da in diesem Falle die Verunreinigungen der Lösung zu starkem Schäumen Anlaß geben, kocht man die Lösung vor Beginn der Elektrolyse mit Kalk oder Baryt auf und fällt sie dann mit Schwefelsäure, wobei die Verunreinigungen mit ausfallen. Bei Gegenwart von etwa 25 g Schwefelsäure und 3 g Chromsulfat in 1 Liter lassen sich dann jene verdünnten Alkohollösungen bis zu 93% ihres Gehaltes mit einer Stromausbeute von 73—74% und 3,7 Volt, d. h. mit 8,9 Kilowattstunden für 1 kg Essigsäure, oxydieren.

Diese Arbeitsweisen haben, da sie Platinanoden verlangen und Alkohol als Ausgangsmaterial gebrauchen, bei den heutigen wirtschaftlichen Verhältnissen keine Aussicht auf technische Anwendung. Der Weg auf dem man mit unseren heimischen Mitteln heute synthetisch zur Essigsäure gelangt, führt über das Acetylen. Dieses geht beim Einleiten in warme, stärkere Schwefelsäure, wenn diese etwas Merkurisalz enthält, in Acetaldehyd über: $C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$[1]. Schickt man dabei gleichzeitig einen elektrischen Strom in die Lösung, so kann der Aldehyd nach Maßgabe seiner Entstehung alsbald zur Essigsäure oxydiert werden[2]. Benutzt man eine mit einem Tondiaphragma versehene, mit 30prozentiger Schwefelsäure beschickte Zelle, und fügt in deren Anodenraum 1 bis 2% der Anodenflüssigkeit an HgO zu, so kann an einer Bleianode bei $D_A = 0{,}05$ bis 0,15 Amp./qcm und 30 bis 40° Acetylen, das in einem Strome von 48,5 g C_2H_2/Std. auf je 100 Ampere eingeleitet wird, bei guter Elektrolytbewegung in Essigsäure verwandelt werden.

Aehnlich dem Aethylalkohol werden in schwefelsaurer Lösung auch Propyl- und Isoamylalkohol schon bei mäßiger Stromdichte zu den zugehörigen Säuren oxydiert; Isopropylalkohol dagegen gibt, zunächst wenigstens, Aceton, doch ist auch dieses so leicht weiter zu Essigsäure und Ameisensäure bzw. Kohlensäure oxydierbar, daß es nicht in größerer Konzentration bei diesem Prozesse erhalten werden kann. In einem anderen Falle dagegen hat sich gezeigt, daß ein freilich ganz anders gearteter sekundärer Alkohol, nämlich das Tropin, ebensogut wie durch rein chemische Oxydationsmittel, auch elektrolytisch vorteilhaft in das Keton, das Tropinon, übergeführt werden kann[3]:

$$CH\begin{cases} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CHOH- \\ CH_2-NCH_3 \end{cases}CH + O \rightarrow CH\begin{cases} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CO- \\ CH_2-NCH_3 \end{cases}CH + H_2O$$

[1]) K. A. Hofmann, Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 874 (1899).

[2]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R. P. 293011 (1913).

[3]) E. Merck, D. R. P. 118607 (1901).

Einen sehr eigenartigen Verlauf fand ERICH MUELLER[1]) bei der anodischen Oxydation von Aldehyden in alkalischer Lösung. Wird z. B. Formaldehyd in 1-*n*- bis 4-*n*-*NaOH* an einer Kupferanode der Stromwirkung ausgesetzt, so entwickelt sich an der Anode Wasserstoff. Der Vorgang bleibt an einer Platinanode ganz aus, kommt aber auch an einem glatten Kupferblech bald zum Stillstande. Ueberzieht man aber ein Kupferblech mit geschmolzenem Kupferchlorür und reduziert dieses dann kathodisch in Natronlauge, so daß es mit fein verteiltem Kupfer fest überzogen ist, oder richtet man in entsprechender Weise eine Silberelektrode her, so kann man den Vorgang über längere Zeit verfolgen, und es wird nun an der Anode genau so viel Wasserstoff entwickelt wie an der Kathode, also insgesamt aus der Zelle 1 H_2 auf 1 F; gleichzeitig entsteht an der Anode Ameisensäure $2\,CH_2O + 2\,H_2O + 2\,\oplus \rightarrow 2\,HCO_2H + H_2 + 2\,H^{\cdot}$. Das Anodenpotential liegt dabei sehr wenig positiv, z. B. in Silber in 2-*n*-*NaOH* für $D_A = 0{,}006$ Amp./qcm und $+2^{\circ}$ ist $\varepsilon_h = -0{,}66$ bis $-0{,}64$ Volt. Wird das Potential wesentlich anodischer, so tritt die anodische Wasserstoffentwicklung zurück bzw. hört auf, und der Anodenvorgang erzeugt nur noch Ameisensäure.

Aehnlich verläuft, wenigstens an Silberelektroden, die Elektrolyse einer alkalischen Lösung von Acetaldehyd bzw. einer mit der erforderlichen Menge von Alkohol versetzten Lösung von Benzaldehyd, nur mit dem Unterschiede, daß auch unter günstigen Bedingungen die anodische Wasserstoffentwicklung hinter der kathodischen zurückbleibt, beim Benzaldehyd sogar weniger als die Hälfte beträgt.

Zur Deutung der Erscheinung nimmt E. MUELLER an, daß ein Aldehyd *RCHO* in alkalischer Lösung in die Gleichgewichte tritt:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C=O + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix} + H^{\cdot} \qquad (1$$

Das Anion $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix}$ wird entladen:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix} + \oplus \rightarrow \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \qquad (2$$

zu einem sehr unbeständigen Körper, der nun nach zwei Richtungen reagieren kann: entweder setzt er sich von selbst um:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \rightarrow RC<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + H; \quad 2\,H \rightarrow H_2 \qquad (3$$

in Säure und freien Wasserstoff, oder er wird anodisch zur Säure oxydiert:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + \oplus \rightarrow RC<\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + H^{\cdot} \qquad (4$$

Im letzteren Falle entsteht also 1 Mol der Karbonsäure aus 1 Mol Aldehyd durch 2 $\oplus$, d. h. mit der gleichen Strommenge, als sei die Oxydation unmittelbar nach $RCHO + O \rightarrow RCOOH$ vor sich gegangen, während im ersteren Falle 1 Mol der Säure neben 1 Atom freien Wasserstoffs schon auf 1 $\oplus$ sich bildet. Je nach dem der Zwischenkörper nach (3) sehr schnell verschwindet, oder sich infolge geringerer Geschwindigkeit von (3) unter Polarisierung der Anode etwas anreichert und dadurch auch (4) zu erhöhter Geschwindigkeit gelangt, wird Vorgang (3) mehr oder weniger von (4) begleitet sein, die anodische Wasserstoffentwicklung hinter der kathodischen zurückbleiben.

---

[1]) E. MUELLER und F. HOCHSTETTER, Z. Elektroch. **20**, 367 (1914); E. MUELLER, Lieb. Ann. 420, 441 (1920).

Dieses eigenartige Verhalten der Aldehyde in alkalischer Lösung zeigt sich auch unter dem Einflusse geeigneter rein chemischer Oxydationsmittel, z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,RCHO + H_2O + CuO \rightarrow 2\,RCOOH + H_2 + Cu \\ \text{bzw. } 2\,RCHO + 2\,H_2O + Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,RCOOH + H_2 + Cu + 2\,H^{\cdot} \end{array}\right\} \quad (3a$$

daneben findet statt:

$$2\,RCHO + 2\,CuO \rightarrow 2\,RCOOH + 2\,Cu. \quad (4a$$

Auch hierbei muß, der vollen Analogie entsprechend, der Mechanismus der Umsetzung der oben geschilderte sein. Doch bedarf der Vorgang (3a) eines Katalysators, als welches sich das bei der Reaktion entstehende fein verteilte *Cu* erwiesen hat. Dieses spielt, ähnlich wie fein verteiltes Silber, auch bei der anodischen H_2-Entwicklung nach (3) die gleiche Rolle, so daß, wenn diese Metalle etwa durch anodische Oxydation verschwinden, auch Vorgang (3) aufhört, wie es den Beobachtungen entspricht.

Schließlich ist zu berücksichtigen, daß in alkalischer Lösung Aldehyde auch gegen ihresgleichen als Oxydationsmittel auftreten, da sie hier nach der Cannizzaroschen Reaktion in Alkohol und Säure sich umsetzen:

$$2\,RCHO + H_2O \rightarrow RCH_2OH + RCOOH.$$

Auch diese Umsetzung wird von feinverteilten Metallen, wie *Cu*, *Ag*, *Pt*, *Pd*, *Rh*, katalytisch beschleunigt. Daß ihr Wesen aber den oben besprochenen Reaktionen durchaus entspricht, auch bei dieser Selbstoxydation der Aldehyde der gleiche, unbeständige Zwischenkörper wie dort auftritt, lehrt die Tatsache, daß die Cannizzarosche Reaktion bei Gegenwart jener Katalysatoren von einer schwachen, bei Benutzung von Rhodium aber lebaften Wasserstoffentwicklung begleitet ist. Da *Cu* oder *Ag*, wie gesagt, als Katalysatoren auch bei der anodischen Wasserstoffentwicklung notwendig sind, wird neben dieser im Elektrolyten auch die Cannizzarosche Reaktion nicht ausbleiben, d. h. die im Elektrolyten entstehende Menge der Karbonsäure kann, wenn größere Aldehydmengen einige Zeit der anodischen Wirkungen ausgesetzt sind, erheblich größer sein als dem Wasserstoff äquivalent ist, auch wenn an beiden Elektroden gleiche Mengen Wasserstoff entwickelt werden.

Auch primäre Alkohole zeigen in stark alkalischer Lösung bei der elektrolytischen Oxydation, und zwar an einer glatten Platinanode (nicht aber an *Au*, *Pd* oder platiniertem *Pt*) und bei gewöhnlicher Temperatur, ein ähnliches Verhalten[1]). Methylalkohol, mit dem gleichen Volumen wässeriger Natronlauge vermischt, gibt bei 4—8-*n*-Alkalität der ganzen Lösung mit einer Stromausbeute von 11% an der Anode Wasserstoff. Aus Aethylalkohol erhält man unter den gleichen Bedingungen mit nur 3% Stromausbeute ein Gemisch von Wasserstoff und Methan, in dem letzteres vorherrscht und bei fortdauernder Elektrolyse immer stärker überwiegt. Steigert man aber die Alkalität so weit, daß der gesamte Elektrolyt dadurch 16-normal wird, so steigt der Stromanteil, der zur anodischen Gasentwickelung dient, auf 12%, und im Gase läßt sich jetzt neben Wasserstoff und Methan auch Aethan auffinden; bei $D_A = 0{,}006$ Amp./qcm und 17° enthält das Gas z. B. 21% H_2, 71% CH_4, 9% C_2H_6. Auch die Aethanmenge nimmt im Fortschreiten der Elektrolyse etwas zu. Höhere einwertige Alkohole geben, da sie in wässeriger Natronlauge nur wenig löslich sind, anodisch nur kleine Wasserstoffmengen. Mehrwertige Alkohole dagegen, die in Wasser leicht löslich sind, wie Glykol, Glycerin, Mannit, geben bei genügend hoher Alkalität

[1]) E. Mueller und A. Rius y Miró, Z. Elektroch. 27, 54 (1921); O. Hauffe, Dissert. Dresden 1921.

anodisch reichlich Wasserstoff; bei ungenügender Alkalität entsteht daneben auch Kohlenoxyd, und zwar verhältnismäßig umsomehr, je höher die Stromdichte ist. Auch bei den Alkoholen kann dieses Verhalten auf rein chemischem Wege herbeigeführt werden: unter dem oxydierenden Einfluß von $K_3Fe(CN)_6$ geben sie in alkalischer Lösung Wasserstoff, freilich keine Kohlenwasserstoffe, aber durch die katalytische Wirkung von Rhodium entsteht in stark alkalischer Lösung aus Methylalkohol, Glykol und Glycerin Wasserstoff, aus Aethylalkohol vorwiegend Wasserstoff, daneben Methan, aus Propylalkohol neben vorherrschendem Wasserstoff Aethan.

Man kann sich auch hier einen ähnlichen Mechanismus wie bei der Elektrolyse der Aldehyde denken:

$$RCH_2OH \rightleftarrows RCH_2O' + H^{\cdot}; \quad RCH_2O' + \oplus \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H_2}\!\!>C \cdots O$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H_2}\!\!>C \cdots O \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}\!\!>C = O + H; \quad 2H \rightarrow H_2$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H_2}\!\!>C \cdots O \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}\!\!>C = O + R; \quad \begin{matrix} R + H \rightarrow RH \\ 2R \rightarrow R_2. \end{matrix}$$

Auf den ersten Blick recht unübersichtliche Ergebnisse sind erhalten worden bei Versuchen, die aliphatischen Seitenketten aromatischer Körper elektrolytisch zu oxydieren. In der hierbei zu erwartenden Reihe der Oxydationsprodukte: $-CH_3$, $-CH_2OH$, $-CHO$, $-COOH$ sollte man nach der Leichtigkeit, mit der die Alkohole und namentlich die Aldehyde sich oxydieren lassen, und auf Grund der mit rein chemischen Oxydationsmitteln gesammelten Erfahrungen erwarten, daß die elektrolytische Oxydation alsbald zu der Karbonsäure führen müßte, zumal an Platinanoden. Das trifft auch mehrfach zu: z. B. wird *p*-Toluylsäure — freilich unter teilweisem Abbau bis zu CO_2 — an Platinanoden zu Terephtalsäure[1]): $CO_2HC_6H_4CH_3 + 3\,O \rightarrow CO_2HC_6H_4CO_2H + H_2O$, *p*-Toluolsulfonsäure am Platin, mit besserer Ausbeute an Bleisuperoxyd, zu *p*-Sulfonbenzoesäure: $SO_3HC_6H_4CH_3 + 3\,O \rightarrow SO_3HC_6H_4CO_2H + H_2O$, oxydiert[2]). Andererseits aber sahen wir schon oben (S. 825), daß das durch Permanganat oder Chromsäure so leicht zu Benzoesäure oxydierbare Toluol $C_6H_5CH_3$ unter Mitwirkung von Manganverbindungen elektrolytisch in befriedigender Weise zur Benzaldehyd oxydiert werden kann. Auf der gleichen Stufe macht die elektrolytische Oxydation scheinbar auch Halt, wenn man ohne Sauerstoffüberträger an Platinanoden in verdünnter Schwefelsäure aufgerührtes Toluol oder andere alkylierte Benzole dem Strom aussetzt; nur sind jetzt die Stromausbeuten schlecht, und starke Verharzungen finden statt[3]). Die Oxydation des *p*-Nitrotoluols führt sogar, wenn es in Eisessiglösung bei Gegenwart von Schwefelsäure mit $D_A = 0{,}15$ Amp./qcm oxydiert wird, mit 40% Stoff- und 30% Stromausbeute nur bis zum *p*-Nitrobenzylalkohol $NO_2C_6H_4CH_3 + O \rightarrow NO_2C_6H_4CH_2OH$, ohne daß mehr als Spuren der weiteren Oxydationsprodukte zu fassen sind[4]).

Der Grund, daß aus Toluol Benzaldehyd und nicht Benzoesäure, und dabei jener in schlechter Ausbeute, erhalten wird, liegt darin[5]), daß bei Gegenwart von Benzaldehyd eine Platinanode, vielleicht infolge primären Auftretens eines Peroxyds dieses Aldehyds, sich so stark polarisiert, daß die sich bildende Benzoesäure nicht

[1]) H. Labhardt und R. Zschoche, Z. Elektroch. 8, 93 (1902).
[2]) J. Sebor, Z. Elektroch. 9, 370 (1903).
[3]) H. D. Law und F. M. Perkin, Chem. News 92, 66 (1905); Proc. Chem. Soc. 23, 11 (1907).
[4]) K. Elbs, Z. Elektroch. 2, 522 (1895).
[5]) F. Fichter und E. Uhl, Helv. Chim. Acta 3, 22 (1920).

bestehen kann, sondern auch bei Gegenwart von Benzaldehyd alsbald weiter zu Hydrochinonkarbonsäure, Hydrochinon, Brenzkatechin und deren schließlich zum Kohlendioxyd führenden Abbauprodukten oxydiert wird. Dagegen scheint das Haltenbleiben der Oxydation des *p*-Nitrotoluols beim Alkohol auf einer Depolarisation der Anode zu beruhen [1]). Das *p*-Nitrotoluol wird nämlich vom Elektrolytsauerstoff nicht nur an der CH_3-Gruppe, sondern auch an der NO_2-Gruppe angegriffen, diese dabei durch OH ersetzt, und das dabei entstehende Phenol und seine weiteren zu Harzbildung Anlaß gebenden, leicht oxydierbaren Kondensations- und Oxydationsprodukte halten das Anodenpotential verhältnismäßig tief und lenken damit die weitere Wirkung des anodischen Sauerstoffes vom Nitrobenzylalkohol ab und auf sich hin. Die Geschwindigkeit, mit der ein Vorgang, wie der der Aboxydation der NO_2-Gruppe, am Benzolkern vor sich geht, wird, wie wir oben (S. 625) schon sahen, sehr von der Art und dem Ort anderer Substituenten beeinflußt. Sowohl im *p*-Nitrobenzylalkohol wie im *m*-Nitrotoluol ist sie anscheinend gering; denn sobald ersterer für sich allein an einer Platinanode unter den gleichen Bedingungen behandelt wird, wie denen seiner Darstellung, so wird er alsbald in reichlichem Maße zu *p*-Nitrobenzoesäure oxydiert, und ebenso entsteht *m*-Nitrobenzoesäure aus *m*-Nitrotoluol.

So wertvoll alle diese Beobachtungen für die weitere wissenschaftliche Aufklärung der Wirkung des anodisch, zumal an Platin, entwickelten Sauerstoffs sind, so lehren sich doch wohl bereits, wie sehr die Eigenart dieses Vorganges seine Verwendbarkeit zu präparativen oder gar technischen Zwecken gegenüber der rein chemischen Oxydationsmittel zurücktreten läßt, wenn man nicht auf geeignete Potentialregler zurückgreifen kann, zu denen, wie oben (S. 807) schon bemerkt, auch die hier noch so wenig angewandte Ueberlagerung mit Wechselstrom gehört.

Damit steht nicht im Widerspruche, daß in gewissen — zur Zeit allerdings noch sehr vereinzelten Fällen — solche Oxydationen glatt durchgeführt werden können.

Eine mit theoretischer Stromausbeute und fast ganz glatt an Bleianoden verlaufende elektrolytische Oxydation ist die oben (S. 633) schon erwähnte des Tetramethyldiamidodiphenylmethans zu dem entsprechenden Hydrol [2]):

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH_2 + O \rightarrow [(CH_3)_2NC_6H_4]_2CHOH.$$

Ob diese Entstehungsweise sekundärer aromatischer Alkohole eine allgemeinere Bedeutung besitzt, ist nicht bekannt.

Die teilweise Aboxydation längerer Seitenketten an aromatischen Kernen hat sich auch gelegentlich mit Hilfe der Elektrolyse durchführen lassen: so kann, in Bestätigung der oben (S. 807) erwähnten Aehnlichkeit im Verhalten des Elektrolytsauerstoffs mit dem des H_2O_2, Isoeugenol ebenso wie z. B. durch Natriumsuperoxyd [3]) auch durch Elektrolyse in alkalischer Lösung zu Vanillin oxydiert werden [4]):

$$C_6H_3\begin{cases} CH:CH\cdot CH_3 & (1 \\ OCH_3 & (3 \\ OH & (4 \end{cases} + 3\,O \rightarrow C_6H_3\begin{cases} CHO & (1 \\ OCH_3 & (3 \\ OH & (4 \end{cases} + CH_3CO_2H\,.$$

Von präparativem Werte hat sich schließlich die anodische Oxydation für die Umwandlung aromatischer Sulfide zu Sulfoxyden und Sulfonen: $R_2S \rightarrow R_2SO \rightarrow R_2SO_2$ erwiesen [5]). Man benutzt Anoden aus Platindrahtnetz und kann ein Diaphragma entbehren, weil die anodischen Produkte an Platinkathoden nicht erheblich reduziert werden.

[1]) F. Fichter und G. Bonhôte, Helv. Chim. Acta 3, 395 (1920).
[2]) F. Escherich und M. Moest, Z. Elektroch. 8, 849 (1902).
[3]) Haarmann und Reimer, D. R. P. 93 938 (1896).
[4]) Chem. Fabrik von Heyden, D. R. P. 92 007 (1895).
[5]) F. Fichter und Ph. Sjöstedt, Ber. d. D. Chem. Ges. 42, 3422 (1910).

Autorenverzeichnis.

Sachverzeichnis.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.